Phil. Buch
Berlin S.O. 16.

A 93

Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Buch & Landauer A.-G.
BERLIN SO. 16

XII. 5

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES

INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

—

6me ANNÉE

TOME SIX

Corbeil. — Imprimerie Éd. Crété

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

PRODUITS CHIMIQUES. MATIÈRES PREMIÈRES

BLANCHIMENT. TEINTURE. IMPRESSION et APPRÊT DES FIBRES TEXTILES ET DU PAPIER. etc

FONDÉE PAR : LÉON LEFÈVRE ET HORACE KŒCHLIN

DIRECTEUR : **LÉON LEFÈVRE**

Principaux Collaborateurs :

FRANCE : **Blondel** (**Emile**), Chimiste manufacturier, Vice-président de la *Société industrielle* de Rouen. — **Haller** (**A.**), Membre de l'Institut, professeur à la *Sorbonne*. — **Lauth** (**Ch.**), Directeur de l'*École de chimie industrielle* de la ville de Paris. — Dr **M. Nicolle**, Directeur honoraire de l'*Institut impérial de Bactériologie* de Constantinople. — **Persoz**, Directeur de la Condition des laines et des soies, à Paris. — **Picquet** (**O**.), Chimiste coloriste, Vice-président du comité de chimie de la *Société industrielle* de Rouen. — **Prud'homme**, ancien élève de l'École polytechnique, à Paris. — **Seyewetz**, Sous-directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — **Sisley**, Chimiste coloriste à Lyon. — **Vignon** (**L.**), Professeur à l'*Université* et Directeur de l'*École de chimie industrielle* de Lyon. — ALLEMAGNE : **Witt** (**Otto N.**), Professeur à la *Königl. technischen Hochschule*, à Berlin. — ALSACE-LORRAINE : **Binder**, Chimiste à Mulhouse. — **Dosoe**, Chimiste coloriste à Mulhouse. — **G. Forel**, Chimiste coloriste à Strasbourg. — **Noelting**, Directeur de l'*École de chimie* de Mulhouse. — **Scheurer** (**Albert**), Secrétaire du comité de chimie de la *Société industrielle* de Mulhouse. — **Schmid** (**Henri**), Chimiste à Mulhouse. — **Stamm**, chimiste de la maison Gros-Roman, à Wesserling. — **Wehrlin**, à Mulhouse. — ANGLETERRE : **Cross** et **Bevan**, Chimistes à Londres. — **Hummel**, Professeur de teinture au *Yorkshire College*, à Leeds. — **Knecht**, Professeur de chimie à la *Technical School*, à Manchester. — **R.-G. Lévy**, Chimiste à Manchester. — **Meldola**, Membre de la Royal Society, Professeur de chimie à Londres. — AUTRICHE : **Brandt** (**Ch.**), Chimiste de la maison Leitenberger à Cosmanos-Josefsthal. — **Friedlaender** (**P.**), Professeur au *Technologischen gewerbe Museums*, Vienne. — BELGIQUE : **Gillet**, Professeur de chimie à l'*École supérieure des fibres textiles* à Verviers. — ÉTATS-UNIS : **Schaeffer**, Chimiste des Manchester Mills, à Manchester N. H. — ITALIE : **Caberti**, Chimiste coloriste, à Messine. — **Sansone**, Chimiste coloriste à Turin. — MEXIQUE : **Pick**, Chimiste à l'Établissement d'impression de *Rio Blanco* (Orizaba). — RUSSIE : **Schaposchnikoff**, Professeur à l'*Institut polytechnique de l'Empereur Alexandre II*, à Kiew. — **Triapkine**, Chimiste coloriste à Ivanovo Périelasv. — SUISSE : **Gnehm**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Nietzki**, Professeur de chimie à l'*Université* de Bâle. — **Lunge**, Professeur de chimie à l'*École polytechnique* de Zurich. — **Reverdin**, Chimiste à Genève.

TOME SIXIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1902

PARIS

AU BUREAU DE LA REVUE : 64, CHAUSSÉE-D'ANTIN (IXe)

1902

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/revuegnrale06pari

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 61. — Tome VI — 1er janvier 1902

LA RÉFRIGÉRATION EST-ELLE NÉCESSAIRE DANS LE MERCERISAGE DU COTON?

Par M. C. KURZ.

Dans un article contenu dans le numéro de novembre de la *Revue générale des Matières colorantes*, M. Léon Lefèvre examine la question qui forme le titre de cet article et dit :

Certaines installations pour le mercerisage du coton, comprennent en effet un appareil à froid pour abaisser la température de la soude caustique.

1° Cet appareil est-il utile ?

2° Si même il a quelque utilité, est-il réellement indispensable pour arriver à un bon mercerisage ?

M. Lefèvre penche pour la négative.

Je regrette de n'être pas du tout de son avis, et je dirai que, non seulement il est très utile de refroidir la soude caustique, mais même que dans beaucoup de cas, cela devient indispensable dans la pratique.

Et cela non pas, je le dis de suite, pour abaisser la température de la soude caustique, mais pour empêcher cette température de s'élever considérablement pendant le mercerisage.

Évidemment, la quantité de chaleur développée par la combinaison de la cellulose et de la soude, est extrêmement faible lorsqu'on mercerise du coton blanchi, et, dans ce cas, il n'y a pas lieu de s'occuper de refroidir la soude caustique. Mais si, au lieu d'opérer sur du coton blanc, on mercerise du filé ou du tissé écru, la température s'élève rapidement et beaucoup, car, à l'action insignifiante du coton sur la soude, vient s'ajouter celle beaucoup plus vive des parements ou encollages sur le bain alcalin.

Ces encollages, généralement composés de fécules, d'amidons, de corps gras, de sels minéraux tels que le sulfate de magnésie, etc., sont décomposés par la soude caustique avec un dégagement de chaleur énorme.

Pour s'en convaincre, il suffit de faire, en petit, l'essai suivant :

En trempant 1 décimètre de tissu écru (dans sa largeur de 90 c.m.) dans 50 c.c. de soude caustique à 35° B. à la température de 13° C., la température en 2 minutes, monte : à 18°, si le tissu est du calicot 20×20 ordinaire, à 18°, 5 si le tissu est un nanzouk 28×34 en jumelle.

En trempant 25 gr. de filé retord jumelle dans 100 c.c. de la même soude à 13° C. la température monte à 21°.

Cependant dans ces trois cas la quantité de soude employée pour l'expérience est forcément au moins quatre fois plus grande que dans la pratique.

Et la soude s'échauffant beaucoup donne un moins bon mercerisage qu'à la température ordinaire. Aussi est-il nécessaire d'opérer en refroidissant le bain de soude dans la pratique toutes les fois qu'on mercerisera de l'écru.

Pour cela, il n'y a pas besoin d'appareil à froid, un simple courant d'eau froide est suffisant pour empêcher la soude de s'échauffer, les bons appareils à merceriser étant construits de telle sorte qu'il y a circulation constante de la soude pendant le fonctionnement.

Et on est, le plus souvent, forcé d'opérer sur écru tant filé que tissé.

Lorsqu'il s'agit de merceriser du tissu de coton *uni* pour lui donner du brillant, on peut à volonté opérer sur l'écru ou le blanc, bien que dans une teinture ou une fabrique d'impression, il ne soit généralement pas facile de manipuler du tissu blanchi (le merceriser, le laver, l'acider, le rincer, l'essorer, le sécher) sans qu'il ramasse de nombreuses taches qui ont ensuite beaucoup de mal à s'en aller !

Outre cet inconvénient, de très sérieuses économies des produits et de main-d'œuvre militent en faveur du mercerisage sur écru ; car si on mercerise du tissu blanc, il faut, pour le rendre prêt à la teinture ou à l'impression, le laver à fond, l'acider, le rincer à fond, le sécher.

En admettant que l'on recupère, dans le premier lavage sommaire, une bonne partie de la soude caustique, il n'en reste pas moins une grande partie, dans le tissu, qu'on ne peut extraire, puisque le lavage au clapot est indispensable. Et l'acidage subséquent, fort utile occasionne une nouvelle perte d'acide. Et le blanc obtenu n'est toujours pas fameux!

Si on opère sur écru, le 1er lavage sommaire suffit pour arrêter le mercerisage, et récupérer la majeure partie de la soude caustique. Il n'y a plus alors qu'à encuver au blanchiment et la soude imprégnant encore le tissu ne pourra être que favorable à cette opération. Le blanchiment suivant son cours, il y a sur les manipulations du mercerisage en blanc, un lavage, un acidage et un séchage évités, ce qui est assez important. Et le blanc est parfait !

Quant au filé, si nous mettons à part la bonneterie et le ruban, qui emploient une assez grande quantité de filés blancs mercerisés, et si nous considérons non seulement ce qui se fait en France mais le plus généralement en Europe, dans toutes les industries des tissus de coton, nous voyons que les filés mercerisés s'emploient surtout à la confection de tissus que j'appellerai mélangés, c'est-à-dire se composant de filés mercerisés et de filés ordinaires, et qu'on nomme généralement aussi « Tissus Fantaisie » ou « Façonnés ».

De l'avis des gens compétents, c'est dans la fabrication de ces tissus que réside l'avenir de la teinture et de l'impression, au détriment des calicots ou longottes, qui ont fait leur temps pour la vente européenne.

La question de réussite pour un tissu de ce genre, tient presque toute dans son prix de revient. Car s'il faut faire beau, il faut aussi, de nos jours, faire bon marché pour satisfaire l'acheteur et l'attirer.

Voilà pourquoi beaucoup d'articles de ce genre étant limités, d'un côté par la beauté du tissu fini, de l'autre par son bon marché, doivent se tisser en mélange de filés, car tissés tout en filés courants, ils seraient trop ordinaires, tissés tout en filés mercerisés, ils seraient trop chers.

Ces tissés se mercerisent également mal en pièce, car le dessin seul est en coton jumelle. Ce façonné de plus est assez lâche et est peu étiré dans la tension nécessaire à l'obtention du brillant.

La plupart du temps, on se contente donc de tisser en mercerisé, un petit effet de jacquard ou de simple métier à raquette, en trame, la chaine et tout le canevas se faisant en coton ordinaire d'Amérique.

Il rentre ainsi de 5 à 20 % de fil mercerisé, dans la constitution du tissu, ce qui, sans augmenter de beaucoup son prix de revient, lui donne un cachet qui attire l'acheteur, en faisant bien ressortir le brillant relief du façonné.

Dans tous ces cas, il est tout indiqué de prendre du fil mercerisé en écru, puisqu'il sera nécessaire de blanchir le tissu écru, pour le rendre propre à la vente en blanc, teint ou imprimé.

J'ai en outre constaté souvent qu'en tissant avec du mercerisé écru, le brillant final était aussi beau qu'en prenant du mercerisé blanchi.

C'est donc sans doute de l'écru que mercerisait l'industriel qui disait à M. Lefèvre qu'il était indispensable de refroidir la soude, qui, sans cela s'échaufferait.

Or tout le monde sait bien que la différence entre le brillant obtenu avec de la soude à 0° C. est bien minime avec celui obtenu avec de la soude à 15 ou 20° C. Mais il n'en est pas de même lorsque la soude atteint 40, 50 ou 60° C. Et l'addition de soude fraiche n'est pas suffisante pour empêcher cette élévation de température, puisque, dans les bonnes installations, le tissu n'enlève pas 80 % de son poids de soude à 35°.

J'en parle du reste par expérience, ayant eu par exemple assez souvent l'occasion de merceriser sans autres interruptions que celles des différentes journées de travail, 500 pièces de 100 mètres d'un même tissu.

Tout en un mot, dans la pratique m'a porté à croire qu'un bon appareil à merceriser doit, pour être complet, être monté à refroidissement, ne serait-ce que par circulation d'eau, et en plus, pour les filés, à circulation de soude.

Darnétal, novembre 1901.

OBSERVATIONS SUR LA NOTE PRÉCÉDENTE

Par M. Léon LEFÈVRE.

Si M. Kurz avait voulu confirmer ce que j'ai avancé dans ma précédente communication, il n'aurait pu s'y prendre mieux et je le remercie sincèrement de l'appui qu'il m'apporte ainsi, sans le vouloir peut-être.

Qu'ai-je voulu montrer? qu'une *basse température* était inutile pour le mercerisage quand on emploie de la *soude concentrée* à 30-35° B et que dans ces conditions, on peut merceriser sans monter des machines à froid. J'indiquais, d'après les auteurs et, en particulier, M. Gardner, que les meilleures conditions pour le mercerisage, étaient l'emploi d'une solution de soude marquant *de 30 à 40° B, et maintenue entre 15 et 20° C.* Ces mots étaient soulignés dans le texte. J'ajoutais finalement que si une circonstance étrangère, comme la dissolution de la soude dans l'eau — et il était facile, par extension, de supposer d'autres circonstances — élevait la température de la soude, il faltait l'abaisser entre 15° et 20° C.

Or, que dit M. Kurz.

Il ne refroidit pas « pour abaisser la température de la soude caustique, mais pour empêcher cette température de s'élever considérablement pendant le mercerisage. »

On conviendra que ce texte est loin d'être en contradiction avec le mien, il le confirme au contraire.

Dans le cas cité par M. Kurz, on opère avec du tissu écru, même pas débouilli! Il est évident, dans

de telles conditions, que la température de la soude doit s'élever, de même qu'elle s'élèverait si, par exemple, on passait en soude un tissu acidulé et non lavé ou mal lavé.

M. Kurz a l'air de trouver cela extraordinaire, ce serait le contraire qui devrait l'étonner.

Mais ni le fait anormal constaté par M. Kurz, ni l'expérience qu'il rapporte ne prouvent qu'une basse température soit nécessaire au mercerisage.

M. Kurz pense qu'il est préférable de merceriser le coton écru. Il faut s'entendre. Veut-il dire coton écru et non débouilli, par conséquent renfermant l'encollage et toutes les impuretés provenant du tissage? ou doit-on entendre, par coton écru, un coton non blanchi, mais débouilli au préalable?

Dans le premier cas, j'hésite à croire à un meilleur résultat, et surtout à un résultat économique ; les impuretés du coton doivent augmenter la consommation de la soude, et si, en science, la pureté des produits employés conduit à de meilleurs résultats que les produits impurs, en industrie, il en est de même. Les produits propres ont une meilleure et une plus efficace action que les produits souillés par des corps étrangers.

Comme on le voit, la note de M. Kurz n'infirme en rien ce que j'ai dit : une basse température est inutile à un bon mercerisage, lequel s'effectue le mieux entre 15 et 20° C. Avec du *coton propre* dans les conditions normales, on ne dépassera pas cette température et tout refroidissement, même par un courant d'eau, est inutile. Si on juge utile de modifier ces conditions et de mettre, en présence de la soude, des corps qui peuvent agir sur elle, il sera nécessaire alors de refroidir pour ne pas dépasser la température voulue, mais ce n'est plus une réfrigération amenant une basse température, c'est uniquement un refroidissement combattant un échauffement dû à une cause accidentelle et nullement au mercerisage lui même. Par contre, où le froid sera utile et même indispensable, c'est si l'on travaille, avec de la soude peu concentrée, par exemple 15 à 20° B. On rentre alors dans les conditions indiquées par Thomas et Prévost et que je rappelais dans ma première note. C'est un calcul à faire, de savoir s'il est plus économique de *réfrigérer* avec une machine à glace, en employant de la soude à 15° B., ou d'employer de la soude à 35°B sans refroidir. Mais employer cette dernière et refroidir en même temps, c'est bien inutile.

LES NOIRS IMMÉDIATS COMME GRIS D'ENLUMINAGE SUR NOIR D'ANILINE

Par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

Les noirs immédiats bisulfitiques donnent, comme on le sait, des gris intéressants pour l'impression des tissus de coton. Ces mêmes gris, qui par eux-mêmes réservent déjà en partie le noir d'aniline, donnent en y ajoutant un sel réservant ce noir, tel que l'acétate de soude, un gris réserve d'une grande importance pour l'article noir d'aniline enluminé.

Les différentes marques de noir immédiat, V extra, G extra, FF extra, NB, NG et NR peuvent servir à cet effet, de même que les bleus immédiats C et CR; en plus on peut employer le brun immédiat B pour nuancer les noirs, il est bien entendu que toutes ces marques ne peuvent servir à l'impression qu'après les avoir transformées en combinaison bisulfitique. Pour le nuançage on peut en outre employer le prune pur, la gallocyanine, le bleu d'alizarine, le brun anthracène acide G, etc.

Les gris ainsi obtenus sont très solides une fois toutes les opérations terminées, mais ont l'inconvénient de perdre passablement pendant l'opération du chromatage et cela surtout si cette dernière est faite à une température voisine du bouillon.

Heureusement on arrive à empêcher ce dégorgeage en ajoutant à la couleur d'impression environ 5 gr. de tannin par litre.

La combinaison bisulfitique se forme à froid en ajoutant lentement à :

1 k. de noir, bleu ou brun immédiat,
3 lit. de bisulfite de soude à 36-38° B.

Il faut avoir soin en ajoutant le bisulfite d'éviter que la masse s'échauffe, puis on laisse macérer pendant environ douze heures.

Couleur d'impression.

L'échantillon accompagnant cette note a été imprimé avec la composition suivante :

3 lit. épaississant.
1/2 lit. noir immédiat V extra bisulfitique.
8 gr. prune pur.
200 c. c. eau.
800 gr. acétate de soude.
300 c. c. acétate de chrome à 18° B.
23 gr. tannin à l'alcool.
46 c. c. eau.

On imprime sur tissu foulardé en noir d'aniline au prussiate, on passe au Mather Platt, on chromate et on lave comme habituellement.

L'échantillon accompagnant cette note n° 4) a été chromaté à 90° C.

UNE NOUVELLE SOURCE DE L'INDIGO NATUREL

Au Dahomey et dans les contrées voisines, en Afrique, il croit une plante appelée *Louchocarpus cyanessens*. Les naturels se servent du pigment coloré de cette plante pour teindre en bleu certains de leurs vêtements. Pour cela, ils se bornent à plonger ceux-ci dans une cuve où ils font macérer sommairement les feuilles du Louchocarpus.

La *Compagnie française des chemins de fer du Dahomey* a songé à extraire le pigment colorant de cette plante qui n'est autre qu'une variété d'indigo, en réduisant au minimum les pertes de la matière tinctoriale. On remplit les cuves de macération avec les feuilles entières ou découpées du Louchocarpus, et on recouvre le tout d'eau. Après une ou deux heures la fermentation commence, elle dure de sept à douze heures selon la température; la fin de l'opération est indiquée par le niveau de l'eau qui baisse dans la cuve. L'eau soutirée renferme la matière colorante, ce qui reste dans les feuilles est extrait par pression ou par tout autre moyen.

On peut encore broyer les feuilles et traiter la bouillie par l'eau dans des cuves munies d'agitateurs, afin de faciliter la dissolution de la matière colorante soluble. On jette le tout dans des filtres presses et le liquide clair sert à l'opération suivante.

Quand il assez riche en produit colorant, on le rend légèrement alcalin et on l'introduit dans de grandes cuves à fond incliné, ou on l'oxyde par un brassage énergique, ou une insufflation d'air. Le liquide trouble est porté à l'ébullition pour le stériliser et redissoudre les matières brunes précipitées en même temps que l'indigo. Celui-ci se précipite, on le recueille en décantant l'eau sur des tamis qui retiennent le colorant. On le presse et on le fait sécher à l'air à l'abri du soleil.

SUR LES PROGRÈS RELATIFS DE L'INDUSTRIE DU GOUDRON DE HOUILLE EN ANGLETERRE ET EN ALLEMAGNE DANS LES QUINZE DERNIÈRES ANNÉES

Par M. Arthur G. GREEN.

La fabrication des couleurs de goudron a été bien appelée la fleur des industries chimiques. Bien que, par la valeur absolue de ses produits, elle n'égale pas quelques autres branches de l'industrie chimique, elle représente le développement le plus élevé des recherches de chimie appliquée et de la mécanique chimique et peut être prise comme le thermomètre de toute l'industrie chimique. Et une contrée qui laisse languir la branche la plus scientifique de l'industrie chimique ne peut s'attendre à conserver longtemps la prééminence dans une branche quelconque plus simple de la fabrication chimique; car l'intelligence formée pour attaquer les problèmes difficiles de la chimie organique est certaine d'être amenée à s'occuper plus ou moins tôt des questions plus simples que présente la fabrication de la grande industrie (acides, alcalis, chlorures décolorants, sels, etc.) et des procédés souvent laissés à la direction des contremaîtres sont pris en main par des chimistes instruits, et il en résulte des améliorations dans les méthodes de fabrication, de meilleurs rendements, des produits plus purs et une production plus économique. L'importance de l'industrie du goudron ne peut donc être estimée à la valeur seule de ses produits; car elle exerce une grande influence sur toutes les autres branches de l'industrie chimique d'où elle retire d'autre part ses provisions de matières premières. Comme un exemple remarquable de cette influence, surtout notable dans les dix dernières années, nous pouvons mentionner la révolution qui a lieu dans la production de l'acide sulfurique, le produit le plus important de la grande industrie chimique. Il s'est fait une grande demande dans l'industrie des couleurs pour de grandes quantités d'anhydride sulfurique, à bon marché surtout pour la production des couleurs d'alizarine et de l'indigo artificiel. C'est en vue de satisfaire à leur propre consommation que les usines de la Badische Aniline de Ludwigshafen, ont consacré beaucoup de temps et de recherches au problème de l'amélioration du procédé catalytique connu sous le nom de Winckler dont une modification est exploitée en Angleterre depuis 1876, par Squire Chapman et Messel. Cette tentative eut un succès tel, que non seulement le procédé auquel on s'est arrêté permet d'obtenir l'anhydride sulfurique à un tel bon marché qu'il peut servir à de nombreux usages, il est aussi une source profitable pour la préparation de l'acide sulfurique par sa combinaison avec l'eau. Cette nouvelle méthode de fabrication de l'acide sulfurique est, du moins pour l'acide concentré, plus économique que le procédé des chambres; et comme le produit ne contient absolument pas d'arsenic et peut s'obtenir à toute concentration, il est probable qu'il supplantera éventuellement la vieille méthode de fabrication.

A côté de l'influence qu'exerce sur la fabrication des produits inorganiques l'industrie du goudron elle a aussi donné naissance dans les dernières années à plusieurs industries tributaires très importantes. La fabrication des produits pharmaceutiques synthétiques, des parfums artificiels, des matières sucrées, des antitoxines, des produits nutritifs, des développateurs photographiques, ont toute leur origine dans l'industrie du goudron, et en grande partie restent attachées aux usines de couleurs où elles ont pris naissance.

De ces industries subsidiaires la plus importante est la fabrication de préparations médicinales synthétiques qui a déjà atteint de grandes proportions et qui promet de révolutionner a

science médicale. Les exigences de l'industrie du goudron ont de plus amené des progrès dans les dispositions et la fabrication d'appareils tels que les filtres-presses, les autoclaves, les pompes à vide, les cornues, les filtres à succion ; les récipients en fer émaillé, en aluminium, ou en poteries, pour lesquels de grandes fabriques ont dû s'établir.

On cite souvent la remarque de Lord Beaconsfield que l'industrie chimique d'un pays est le baromètre de sa prospérité, et l'industrie chimique de l'Angleterre a toujours été considérée comme une des branches les plus importantes de l'industrie de ce pays. Même ceux qui sont enclins à voir avec plus ou moins d'indifférence décliner notre position dans l'industrie des couleurs considéreraient la perte d'une partie importante de notre industrie chimique générale comme une calamité nationale.

Cependant comme on l'a déjà fait ressortir, les deux sont intimement liées; l'industrie du goudron étant une partie essentielle et inséparable de l'industrie chimique. C'est en vue de connaître notre part et nos espérances dans l'industrie chimique du monde que je propose de comparer le développement relatif de l'industrie des couleurs en Angleterre et en Allemagne dans les quinze dernières années. C'est au commencement de cette période, c'est-à-dire en 1886, que le professeur Meldona donnait devant la *Society of Arts* un exposé magistral de la position de l'industrie de l'Angleterre à cette date et lançait aux fabricants et aux hommes d'affaires un avertissement relatif aux progrès de cette industrie.

S'il est besoin d'une excuse pour revenir sur un sujet sur lequel on a déjà tant écrit, c'est que les avertissements répétés de ceux qui voyaient clairement l'avenir (notamment professeur Meldola et professeur Armstrong) ont été en grande partie négligés par nos hommes d'affaires. Les conclusions que nous sommes obligés d'accepter ne sont malheureusement pas d'une nature rassurante pour notre industrie nationale, mais il est bon de rappeler qu'il n'y a rien à gagner « en s'enterrant la tête dans le sable » et que la guérison d'une maladie ne peut se faire qu'après en avoir exactement déterminé les causes.

La période que nous avons à considérer présente une activité extraordinaire et un développement remarquable de l'industrie du goudron et avant de passer à l'aspect économique de la question, je commencerai par considérer très superficiellement quelques-uns des points principaux de ces progrès. Dans aucune autre industrie on n'avait vu dans une période aussi courte, des changements aussi rapides et des développements aussi gigantesques; développements dans lesquels l'éclaircissement scientifique de problèmes abstraits a été, la main dans la main, avec la capacité inventive, l'habileté du fabricant, et l'entreprise commerciale. Dans aucune autre industrie, on n'a montré, plus clairement la relation étroite et intime de la science avec la pratique.

Née en 1858, l'industrie des couleurs avait déjà atteint un état de développement considérable en 1886. La période qui précède celle-ci peut bien être appelée la « période de la rosaniline » car elle est surtout marquée par la découverte et le développement de matières colorantes du groupe de la rosaniline ou triphénylméthane, telles que : Fuchsine, Bleu d'aniline, Violet d'Hofmann, Violet de Méthyl ; Fuchsine acide, Violets acides, Phosphine, Bleus Victoria, Auramine, Vert Malachite, et les Verts acides. Certains individus d'autres groupes avaient déjà été découverts, mais ceux-ci n'avaient pas encore atteint l'importance qui leur était réservée dans la suite. Ceci s'applique surtout à la classe de matières colorantes contenant un radical double d'azote et appelées couleurs « azoïques ». Dans les quinze années que nous avons à considérer, ce groupe a atteint de telles proportions et une importance si considérable que l'on peut appeler cet intervalle la « période azoïque ». Le nombre de composés individuels appartenant à ceter classe qui ont été déjà préparés ou qui peuvent l'être à présent s'élève à plusieurs millions et surpasse de beaucoup les membres de tous les autres groupes de matières colorantes mis ensemble. Comme importance commerciale aussi elles occupent une position bien plus importante que n'importe quel autre groupe, l'emploi de quelques-unes (les noirs *azoïques*), s'élevant à quelques milliers de tonnes par an. Un grand stimulant a été donné aux recherches sur les composés azoïques par la découverte, en 1884, par Böttiger de la première couleur possédant une affinité directe pour le coton (rouge Congo) et qui a été suivie en quelques années par une série de couleurs de toutes nuances possédant des propriétés tinctoriales similaires et qui ont augmenté rapidement en nombre. Les couleurs azoïques connues avant cette date étaient soit des couleurs basiques (jaune d'aniline, chrysoïdine, brun de Bismarck, etc.) soit des couleurs acides pour la laine (écarlate xylidine, écarlate de crocéine, etc.). La grande simplification apportée à la teinture du coton par l'introduction du nouveau groupe de couleurs azoïques — couleurs *benzo* ou couleurs *diamine*, comme on les a appelées — amena une augmentation rapide de leur nombre et l'apparition successive de nouveaux composés contenant deux, trois, quatre ou plus, groupes d'azote double reliés par les résidus de diverses paradiamines (benzidine, toluidine, dianisidine, azoxytoluidine, paraphénylènediamine, naphtylènediamine, etc.) à divers naphtol, aminonaphtol et naphtylamine sulfonés. Simultanément on découvrait et étudiait les dérivés isomères du naphtalène, employés comme matières premières pour la préparation de ces couleurs; recherches beaucoup facilitées par les travaux classiques sur

l'isomérisme des composés du naphtalène, effectués en Angleterre par Armstrong et Wynne.

Une autre méthode d'application des couleurs azoïques par laquelle on obtient des nuances beaucoup plus solides, a été introduite en 1880, par MM. Read Holliday de Huddersfield, et consiste à produire, sur la fibre des composés azoïques non sulfonés par combinaison directe. Mais, à cause des difficultés techniques d'abord rencontrées dans l'application de ce procédé, il n'a atteint son complet développement que dans les dernières années et en d'autres mains que celles des inventeurs. La couleur la plus importante produite par cette méthode est le rouge de paranitraniline par lequel on fabrique annuellement plus de deux cent tonnes de paranitraniline chimiquement pure.

La recherche pour les couleurs directes pour le coton a amené l'auteur en 1887 à la découverte de la primuline. Ce composé, ayant une affinité directe pour le coton et renfermant un groupe amino diazotable, peut s'employer pour la synthèse de nombreuses couleurs azoïques sur la fibre, remarquables par leur grande solidité au lavage. Elle a trouvé un grand usage pour la production de rouges solides, et le nouveau principe de teinture qu'elle introduisait, a été considérablement étendu à d'autres couleurs : les couleurs *disazoïques*. Une recherche plus avancée du groupe thiazolique, auquel la primuline appartient, a amené la découverte de beaucoup d'autres couleurs pour le coton appartenant à cette famille, parmi lesquelles les plus importantes sont le jaune verdâtre brillant appelé *turmerine* ou *jaune de Clayton*; la *chlorophénine* ou le *jaune chloramine*, solide à la lumière; la couleur basique jaune verdâtre la plus pure, la *thioflavine* et enfin le rose solide pour coton, *erika*.

En passant les couleurs azoïques du stilbène et les couleurs basiques ammonium azoïques (*Janus*), il reste une classe de composés azoïques que je dois mentionner brièvement, c'est celle des couleurs azoïques pour mordants qui, à la suite des demandes croissantes pour les nuances solides, ont récemment acquis de l'importance. Dans ces composés, la présence d'un groupe hydroxyl et carboxyl donne à la couleur la propriété (d'après la règle de Liebermann et v. Kostanecki) de se combiner aux mordants métalliques, en particulier à l'oxyde de chrome, en produisant ainsi des laques insolubles sur la fibre de laine ou de coton.

Nous arrivons maintenant à considérer trois groupes de matières colorantes aux constitutions analogues : les azines, les oxazines et les thiazines. Les laborieuses recherches scientifiques de Fischer et Hepp, Bernthsen, Kehrmann, et d'autres, sur la constitution de ces groupes de composés, dont les premiers membres furent découverts dans les premières phases de l'industrie, quand on ne savait que peu ou rien sur leur structure et que l'on ignorait les vues théoriques sur la constitution quinonoïques de ces matières colorantes promulguées par Armstrong et adoptées par Spiełzki, ont conduit à la découverte de nombreux autres membres précieux de ces classes. Parmi ces derniers, on peut mentionner spécialement, les rosindulines, le bleu indoïne, l'écarlate induline, les rhodulines, etc.

En passant aux groupes pyrone et acridine lesquels ont aussi donné lieu à de nombreuses recherches, les progrès les plus notables ont été la découverte des *rhodamines*, une classe de rouges basiques purs, et des jaunes et orangés basiques alliés à la phosphine : jaune d'acridine, benzoflavine, orangé d'acridine.

Après le groupe azoïque, c'est celui de l'alizarine où l'on a accompli les plus grands progrès. La demande pour les couleurs solides pour l'impression du calicot et pour la teinture de la laine mordancée au chrome, devant résister aux opérations du foulon, a fait éclore une longue série de travaux et de brevets pour la préparation de nouveaux dérivés de l'anthraquinone.

Ces nouveaux produits connus dans le commerce sous les noms de : *Bordeaux d'alizarine*, *alizarine cyanine*, *bleu d'anthracène*, *alizarine viridine*, *alizarine saphirol*, etc., sont des polyoxy-ou aminooxy-anthraquinones, et l'alizarine ou les nitroanthraquinones servent de point de départ à leur préparation.

Nous passons quelques groupes secondaires pour arriver à une classe très particulière de colorants contenant du soufre, qui bien que découverte par Croissant et Brettonnière en 1873, est restée confinée à un seul représentant, le *cachou de Laval*, jusqu'en 1893, où Raymond Vidal obtint une matière colorante noire très solide, teignant le coton non mordancé, en chauffant du para-aminophénol avec du soufre et du sulfure de sodium. La possibilité de remplacer le noir d'aniline dans la teinture du coton par une matière colorante directe, et aussi d'obtenir d'autres nuances qui, bien que teintes en un seul bain, résisteraient à la *teinture croisée* subséquente de la laine dans les tissus mixtes a été la cause d'un élan, dans l'étude de cette classe des matières colorantes : et quoique leur constitution moléculaire reste toujours obscure, de nombreux représentants de cette classe se sont suivis en rapide succession, de nuances allant des noirs avec divers tons aux bruns, olives, verts et bleus.

On peut mentionner comme les plus importants : le noir Vidal, le noir immédiat, le noir katiguène, les bleus immédiats, les bleus pyrogènes, le brun katiguène, le vert katiguène, etc.

On peut cependant dire que le grand triomphe de l'industrie du goudron, dans les quinze dernières années a été de produire avec succès l'indigo artificiel sur une grande échelle.

En retournant de l'aspect purement scientifique à l'aspect économique nd sujet, je vais

considérer maintenant quelle part notre pays a eue, dans ce grand essor de l'industrie, résultant de toutes ces nouvelles découvertes, dont beaucoup ont eu leur origine en Angleterre. Le développement de l'industrie en Allemagne peut se représenter par les nombres suivants :

Si nous prenons les valeurs, nous trouvons que les exportations totales de couleurs de goudron de l'Allemagne s'élèvent en 1894 à 65 millions de francs et en 1898 à 87 millions et demi :

Exportation de l'Allemagne dans le monde.

	1885 Tonnes.	1895 Tonnes.	1899 Tonnes.
Huile et sel d'auiline.....	1713	7135	»
Couleurs de goudron (non.. compris celles d'alizarine).	4646	15789	17639
Couleurs d'alizarine.....	4284	8927	»

une augmentation de 22 millions et demi en quatre ans. Ce dernier nombre est à peu près celui que donnait Perkin en 1885, pour la *production* totale du monde, ce qui montre les progrès réalisés depuis.

La valeur de toute la production de l'Allemagne est assez difficile à trouver. Witt, dans son rapport sur la section allemande à l'Exposition de Paris, donne pour la valeur totale de toute l'industrie chimique de l'Allemagne, la somme énorme de 1165 millions de francs. Léon Lefèvre estime qu'au moins, un dixième de cette somme doit être attribué aux matières colorantes et un autre dixième aux matières premières, produits intermédiaires et composés synthétiques du goudron autres que les couleurs, et il assigne ainsi la valeur totale annuelle de l'industrie du goudron en Allemagne à la somme de 220 à 250 millions de francs. Avec l'augmentation dans la production de l'indigo synthétique, on peut admettre que cette somme est de beaucoup dépassée aujourd'hui.

On peut bien s'étonner de ce que devient cette énorme quantité de produits de goudron. D'après les rapports consulaires des Etats-Unis, les 87 millions et demi de francs de couleurs de goudron exportées par l'Allemagne en 1898 se répartissaient comme suit :

Les États-Unis ont pris pour	18750000 francs.
Le Royaume-Uni.....	18250000 —
L'Autriche et la Hongrie..	8750000 —
L'Italie.....	5625000 —
La Chine.....	6750000 —

tandis que la différence était prise par le reste du monde.

La grande augmentation de la production en Allemagne ressort aussi de l'accroissement des capitaux et du nombre d'ouvriers employés. Ainsi, d'après un rapport récent des usines de la *Badische*, le capital de cette compagnie augmenté en 1889 de 22 millions et demi de francs à 26 millions et quart sera augmenté cette année par l'émission de 18 millions trois quarts en obligations. Le nombre des ouvriers employés dans cette compagnie était en 1900 de 6485 contre 4800 en 1897, une augmentation de plus de 33 % en quatre années. La maison *Léopold Cassella & Co* a augmenté le nombre de ses ouvriers de 545 en 1890 à 1800 en 1900.

Si nous passons en Angleterre, nous trouvons que les importations de couleurs de goudron y ont augmenté continuellement comme le montrent les chiffres suivants extraits des publications du *Board of Trade* :

Importations des colorants du goudron en Angleterre dans les quinze dernières années (excepté l'indigo).

	Francs.		Francs.
1886.....	12743750	1894.....	14975000
1887.....	13550000	1895.....	17750000
1888.....	14225000	1896.....	18482500
1889.....	15230000	1897.....	17385000
1890.....	14860000	1898.....	18475000
1891	14657500	1899.....	17720000
1892.....	13555000	1900.....	18000000
1893.....	12600000		

En contraste avec ces sommes, les exportations de couleurs de goudrons fabriquées en Angleterre sont tombées de 13 millions et quart de francs en 1890 à 9162500 francs en 1899. En comparant ces chiffres avec l'exportation toujours croissante de l'Allemagne, on verra que l'exportation de l'Angleterre en couleur artificielle qui était autrefois environ un quart de celle de l'Allemagne ne s'élève plus aujourd'hui qu'à la dixième partie. Il n'est donc que trop apparent que nous n'avons eu qu'une faible part dans cette augmentation de l'industrie dans les quinze dernières années et que nous n'avons même pas pu fournir à l'accroissement de notre propre usage. Pour établir quelle est la proportion de nos propres besoins à laquelle nous pouvons répondre, je puis mettre en avant quelques chiffres intéressants qui m'ont été communiqués par le Bradford Dyers'Association et la British Cotton and Wool Dyers'Association qui comprennent une très grande partie de notre industrie tinctoriale :

Matières colorantes employées par la Bradford Dyers'Association.

Anglaises, 10 % ; allemandes, 80 %, suisses, 6 %, françaises 4 %.

Matières colorantes employées par la British Cottonan Wool Dyers Association,

Couleur d'aniline : anglaises : 22 % ; étrangères 78 %.

Couleurs d'alizarine : anglaises : 1,65 % ; étrangères 98,35 %.

L'*English Sewing Cotton Company* m'a aussi fourni une analyse très détaillée de sa consommation d'où il paraît que sur un total de soixante tonnes de matières colorantes et autres produits pour la teinture dérivés du goudron, 9 % seulement sont de fabrication anglaise.

La table statistique suivante des six plus grandes maisons allemandes donne une bonne idée de la grandeur actuelle de l'industrie dans ce pays.

Position des six plus grandes usines allemandes en 1900.

	Badische Aniline.	Meister, Lucius & Brüning.	Farbenfabrik Bayer & Cie.	Berlin Act. Gesell.	Cassella & Cie.	Leonhardt & Cie.	Total.
Capital ... Fr.	26250000	20825000	22050000	11025000	Soc. privée	3925000	62500000 environ
Nombre de chimistes	148	120	145	55	60	150	500 —
Nombres d'ingénieurs, teinturiers et autres techniciens	75	36	175	31			350 —
Employés de commerce	305	211	500	150	170		1360 —
Ouvriers	6485	3555	4200	1800	1800		18260 —
Dividendes en 1897	24 %	26 %	18 %	12 1/2 %	Pas connu	9 %	—
— 1898	»	»	»	15 %	»	3 —	—
— 1899	»	»	»	»	»	5 —	—
— 1900	»	20 %	»	?	»	Point.	—

Le capital réuni de ces six maisons s'élève à au moins 62 millions et demi. Elles emploient 500 chimistes, 350 ingénieurs et autres techniciens, 1360 directeurs commerciaux, employés, voyageurs, etc, et plus de 18000 ouvriers. Comparé à ces chiffres, l'industrie anglaise des couleurs n'atteint que des proportions insignifiantes. Le capital total engagé, dans l'industrie des couleurs en Angleterre n'excède probablement pas 12 millions et demi de francs: le nombre total des chimistes qui y sont employés ne dépasse pas trente à quarante et le nombre d'ouvriers engagés dans cette industrie ne va pas jusque mille.

On trouve une proportion relative analogue pour le nombre des brevets pris pour les matières colorantes et autres produits du goudron par les maisons anglaises et allemandes comme on le voit dans la table suivante :

Comparaison du nombre de brevets anglais complétés pour les produits du goudron pris pendant 1886-1900 par les six plus grandes maisons anglaises et allemandes.

Maisons allemandes		Maisons anglaises.	
Badische Aniline....	159	Brooke, Simpson et Spiller..... ...	7
Meister, Lucius & Brüning.....	221	Clayton Aniline & Cie.	21
Farbenfabriken, Bayer & Cie.....	305	Levinstein.....	19
Berlin Act. Gesels..	119	Read, Holliday & Cie.	28
L. Cassella & Cie.....	75	Claus et Ree.....	9
Leonhardt & Cie.....	38	W.-Cr. Thompson...	2
Total.....	948	Total.....	86

Mais la perte potentielle que nous avons subie par notre inhabileté de tirer profit de l'industrie croissante ne représente pas la somme totale de nos pertes. Les nouvelles matières colorantes, presque toutes fabriquées en Allemagne, ont été introduites dans beaucoup de cas comme substituts des produits naturels, qui étaient des articles importants du commerce anglais. La garance et la cochenille ont été remplacées par l'alizarine et les écarlates azoïques : l'emploi de beaucoup de bois de teinture a diminué, tandis qu'en ce moment le campêche et l'indigo sont sérieusement menacés. On a tellement fait couler d'encre sur la question de l'indigo que je me propose de consacrer beaucoup d'espace à sa discussion, mais je veux faire remarquer que la prise du marché par le produit synthétique, ce qui signifierait une perte de 75 millions de francs par an pour nos dépendances de l'Inde, est regardée par la Badische comme tellement certaine, que ayant déjà engagé presque 25 millions dans cette entreprise, ils émettent à présent 18750000 francs de nouvelles obligations pour permettre d'augmenter leur matériel d'exploitation pour ce produit. Dans le dernier rapport annuel de la société ils disent : Pour ce qui concerne la plante de l'indigo, les directeurs sont préparés et déterminés à répondre à cette concurrence dans les variations possibles de valeur. On a publié beaucoup de choses étranges dans l'Inde sur les perfectionnements de la culture et de la préparation de l'indigo naturel ; mais les illusions des planteurs et des marchands d'indigo devront bientôt s'évanouir devant les faits, qui, bien qu'ils ne leur soient pas connus, se feront sentir davantage à mesure que la production de l'indigo artificiel augmentera.

A côté de la perte matérielle de richesse que la négligence de l'industrie du goudron entraîne pour l'Angleterre, il y a même un aspect de la question encore plus important que la question commerciale. Il n'y a pas de doute que le développement en Allemagne d'une industrie vraiment scientifique et très étendue, a eu une influence énorme en encourageant et en stimulant les études et les recherches scientifiques dans *toutes les* branches des connaissances. Elle a réagi avec un effet bienfaisant sur les universités et a contribué à répandre l'idée scientifique à travers le pays. Par sa démonstration de l'importance pratique des conceptions purement théoriques elle a eu un effet d'une grande portée sur la vie intellectuelle de la nation. L'histoire économique et sociale de notre pays (l'Angleterre) dans les dix dernières années y montre abondamment la nécessité d'une renaissance scientifique.

La position en face de laquelle nous sommes placés est en vérité lamentable et le chemin pour en sortir n'est pas facile à trouver. Peut-être en 1886 pouvait-on encore dire que nous tenions la clé de la situation si nous voulions nous en servir, car les principales matières premières pour la fabrication des couleurs (huiles de goudron, naphtalène, anthracène, soude, ammoniaque, fer, etc.) étaient en grande partie importées d'Angleterre. Dans un discours à l'Académie des sciences de Munich, le professeur von Baeyer disait en 1878 : « L'Allemagne qui, comparée avec l'Angleterre et la France possède de tels désavantages par rapport aux ressources naturelles, a réussi par son activité intellectuelle, à retirer de ces deux pays une source de richesse nationale. L'Allemagne n'a plus à payer son tribut aux nations étrangères, mais elle reçoit maintenant ces tributs de ces nations et la source première d'où cette richesse découle à son foyer, non pas en Allemagne mais en Angleterre. C'est un des phénomènes les plus curieux dans le domaine de l'industrie chimique que la première nation industrielle et le peuple le plus pratique du monde a été battu dans son effort pour tirer profit du goudron qu'il possède. Nous ne devons pas, cependant, nous reposer sur nos oreilles, car nous pouvons être certains, que l'Angleterre, qui, en ce moment, nous regarde tranquillement acheter son goudron pour le convertir en couleurs qui se vendent aux nations étrangères à des prix élevés, nous coupera sans hésiter la source de nos provisions aussitôt que toutes les difficultés techniques auront été surmontées par les efforts des industriels allemands (1). » Le professeur von Baeyer ne pouvait croire que le fabricant et le capitaliste anglais resteraient tranquilles quand ils verraient qu'une industrie importante qui a eu son origine et vu ses premiers développements dans son pays leur serait prise de dessous le nez et qu'ils ne fassent aucun effort pour la retenir. Cependant les avantages que nous donnaient nos ressources naturelles ont été négligés et maintenant, en 1901, les conditions sont complètement changées. L'adaptation d'appareils de condensation aux fours à coke de la Westphalie a rendu l'Allemagne indépendante du goudron et de l'ammoniaque de l'Angleterre, bien qu'elle nous en achète encore beaucoup; par suite du développement du procédé de la soude à l'ammoniaque, elle n'a plus besoin de l'alcali anglais ; tandis que tous les autres produits bruts de l'industrie des couleurs peuvent s'acheter maintenant dans les centres commerciaux de l'Allemagne au moins aussi bon marché qu'en Angleterre et même quelquefois à des prix plus bas.

Par suite de l'imprévoyance, de l'ignorance, du manque d'entreprise de ceux qui avaient en mains l'industrie des couleurs de ce pays, nous avons perdu toute chance de succès. Le capitaliste a laissé passer comme ne donnant pas des produits suffisants, une industrie qui à présent s'élève à 220 à 250 millions de francs par an et dans laquelle son confrère allemand cueille un dividende de presque 20 %. Le fabricant anglais a considéré qu'une connaissance du marché du benzène était de plus d'importance que la connaissance de la théorie du benzène ; et après les premiers et les plus beaux jours de l'enfance de l'industrie, quand, guidés par des hommes éminents comme Hofmann, Perkin, Nicholson, le progrès commercial et la recherche scientifique allaient la main dans la main, les chimistes et les inventeurs n'ont guère été encouragés ici. Le contrôle de l'industrie passa malheureusement bientôt dans les mains d'hommes qui n'avaient aucune connaissance et aucune appréciation de la science sur laquelle reposaient leurs affaires; et qui, occupés seulement à maintenir de gros profits, décourageaient toutes les recherches scientifiques comme un gaspillage de temps et d'argent. Le chimiste qui se dévouait à trouver la constitution chimique d'une matière colorante était considéré par eux comme un théoricien sans esprit pratique, sans aucune valeur pour une entreprise industrielle. Même lorsqu'il découvrait de nouvelles matières colorantes d'une valeur commerciale, ils étaient si aveugles à leurs propres intérêts et si incapables de croire qu'aucun avantage pratique puisse découler d'un travail théorique qu'ils refusaient de breveter ou de tirer profit de ses découvertes (1). Cette attitude a certainement subi des modifications considérables dans les dernières années et quelques tentatives ont été faites pour appeler l'aide de la science, si longtemps négligée. Il faut même accorder à plusieurs maisons le mérite d'essayer de poursuivre une politique plus éclairée ; mais ces essais ont été de nature plus ou moins sporadique et toujours trop dirigés en vue de la réalisation de résultats financiers immédiats. Les difficultés qui doivent être rencontrées dans la tentative de regagner le terrain perdu sont, par nécessité, très grandes, et sont tout à fait inappréciées de nos hommes d'affaires. Il semble en effet avoir été l'opinion du public et de l'homme de finance que nous pourrons facilement regagner cette industrie par l'établissement de quelques écoles techniques, en engageant une douzaine de chimistes et en plaçant quelques milliers de livres sterling pour renouveler le matériel : oubliant que la suprématie de nos concurrents allemands a été gagnée par des années d'un labeur patient, par le tra-

(1) Cité par Up. Levinstein (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1886, p. 350).

(1) On sait qu'en particulier la primuline et peut-être la plupart des couleurs qui en dérivent a été découverte par M. Green alors jeune chimiste chez Brooke, Simpson et Spiller et qu'aucun brevet n'a été pris. La conséquence fut que, peu de temps après, des chimistes allemands l'analysaient et trouvaient son mode de préparation; c'est même à eux que nous devons la formule de constitution du noyau thiazolique.

(*Note du traducteur.*)

vail de centaines de chimistes instruits et en déboursant des millions de capitaux.

Qui pourrait être surpris que ces prétentions n'aient pu être réalisées et que malgré quelques succès notables la position générale de l'industrie des couleurs en Angleterre, aujourd'hui, c'est-à-dire quand elle souffre même en Allemagne de la dépression générale, ne semble pire qu'à aucune des périodes précédentes. Pendant des années de stagnation dans ce pays, les fabricants allemands ont réalisé de gros bénéfices, qu'ils ont employés à consolider leurs affaires, amortissant la valeur de leurs bâtiments et de leurs appareils et accumulant des réserves énormes (la réserve de la *Badische* est de plus de 25 millions de francs) : ils ont formé autour d'eux des organisations parfaites, comprenant un état-major de chimistes scientifiquement et pratiquement habitués aux recherches; des chimistes pour la fabrication avec des connaissances très spécialisées ; des chimistes ingénieurs, des teinturiers et d'autres ; leurs voyageurs et leurs agents se rencontrent dans toutes les parties du globe ; par une longue expérience de la fabrication et des efforts incessants pour perfectionner les procédés et les appareils ils ont amené les rendements et la qualité de leurs produits à un tel état de perfection que même lorsque la fabrication de ces produits n'est plus couverte par des brevets, ils sont en état de les produire à un prix tel qu'il est impossible à d'autres d'en commencer la fabrication; ils se sont entourés d'un stock de quelques centaines de brevets ; ils ont accumulé dans leurs laboratoires des milliers de produits intermédiaires prêts à tout moment à être soumis à quelque nouveau traitement ou combinaison que les recherches ou la théorie peuvent suggérer comme devant fournir de nouveaux résultats. Par la gamme complète de couleurs qu'ils peuvent offrir dans chaque groupe de colorants : couleurs basiques, couleurs acides pour la laine, couleurs solides pour la teinture sur mordants métalliques, couleurs diazotables ou couleurs directes pour le coton ; et par l'aide inestimable et l'assistance qu'ils peuvent donner au teinturier dans son travail journalier, ils sont capables de retenir leur clientèle même s'il arrive quelquefois qu'on lui offre un article meilleur ou meilleur marché fabriqué sur place.

Où donc alors faut-il nous tourner pour une amélioration? Certains croient trouver un remède dans l'application de tarifs protecteurs très élevés; mais ces tarifs n'ont pas permis en France de prévenir un état de choses analogue et la protection des matières colorantes pourrait avoir un effet très préjudiciable sur les industries textiles de l'Angleterre. D'autres espèrent tout de l'extension des écoles techniques ; mais, aussi louable que soit le but de ces institutions, je ne vois pas comment elles peuvent avoir quelque effet tant que leur « matière première » ne sera pas d'un caractère très différent de ce qu'il est à présent (1) ; et jusqu'à ce que le public soit désabusé de l'illusion qu'un an ou deux d'éducation technique forcée dans la tête d'un écolier ignorant peut produire un meilleur chimiste pour l'usine, qu'un cours d'université d'études scientifiques avec une bonne éducation générale comme fondation, M. Levinstein base ses espérances pour l'avenir dans la réforme de la loi des patentes et cherche à forcer tous les procédés brevetés à être travaillés dans le pays. Bien que je suis enclin à penser qu'une partie de notre embarras présent est le résultat d'une mauvaise loi sur les brevets, rédigée surtout au point de vue mécanique et pas au point de vue chimique, et qui semble spécialement arrangée pour protéger l'industrie étrangère à nos dépens, cependant je ne puis attribuer à cette cause une influence trop prépondérante et je doute qu'en la supprimant maintenant on améliore la situation d'une façon appréciable. Le remède à l'état présent des affaires doit par nécessité agir lentement, et dans mon opinion ne pourra se trouver que dans une meilleure appréciation de la valeur des sciences dans toute l'étendue du pays. Jusqu'à ce que notre gouvernement et nos hommes publics puissent être amenés à réaliser l'importance de favoriser l'étude de la science et d'encourager toutes les industries scientifiques, jusqu'à ce que nos écoles et nos universités apprécient l'importance de l'éducation scientifique ; jusqu'à ce que des récompenses pour les services publics dans la science soient amenées au niveau de celles des autres branches du service public, jusque-là la science continuera de rester sans assez d'estime par le pays et les meilleurs de nos jeunes gens et ceux de plus d'avenir seront détournés d'adopter la profession de chimiste. Ce n'est pas tant l'éducation de nos chimistes qui est en faute que l'éducation scientifique du public en général.

NOUVELLES COULEURS

Bleu pur immédiat (*Cassella et Manuf. lyon.*). (*Échantillons nos 1 et 2*).

Ce bleu soufré donne des nuances plus pures et plus vives que les autres bleus analogues. Il dérive de l'action du soufre sur la *p.*-diméthylamino-*p.*-diphénylamine, (*R. G. M. C.*, 1900, p. 253); le produit brut est purifié par un traitement approprié (*R. G. M. C*, 1900, p. 122).

(1) C'est un peu le même écueil que l'on rencontre dans nos écoles et instituts chimiques en France où une partie des jeunes gens se recrutent parmi les refusés aux diverses écoles et administrations auxquelles commence à se destiner tout jeune homme intelligeut en France. (*Note du traducteur.*)

La teinture avec le bleu pur immédiat se fait dans les mêmes conditions, et avec les mêmes précautions que la teinture avec le bleu immédiat C : dissolution dans le sulfure, emploi de récipients en bois ou en fonte, le coton complètement immergé dans le bain, etc.

Les bains ne s'épuisant pas et se conservent. On les monte avec :

	Nuances				Remontage du vieux bain.			
	Claires.	Moyennes.	Foncées.		Clair.	Moyen.	Foncé.	
Bleu pur immédiat	2 à 12 %	12 à 25 %	25 à 50 %		0,6 à 3,5	3,5 à 7	7 à 25	du poids du coton.
Sulfure de sodium cristallisé.	1,5 à 3 gr.	3 à 4 gr.	4 à 5 gr.		1,5 à 3	3 à 4	4 à 5	
Carbonate de soude calciné..	3 gr.	3 gr.	3 gr.	Par litre	1	1	1	
Sulforicinate de soude.....	1 gr.	1 gr. 5	2 gr.	d'eau.	0,25	0,50	0,25	
Sel marin	5 à 15 gr.	25 à 30 gr.	30 à 60 gr.		1 à 4	4 à 8	8 à 15	

L'eau du bain représente 20 fois le poids du coton.

Le coton débouilli est entré à 30-35° C. et on maintient cette température pendant 1/2 à 3/4 d'heure. On exprime ensuite et tord uniformément, on aère pendant 1/2 heure et rince à l'eau froide puis chaude.

Les nuances directes possèdent déjà de bonnes qualités que l'on améliore encore par un traitement, à 80° C., pendant 20' en bichromate : 1 à 1,5 %, sulfate de cuivre : 1 à 1,5 % et acide acétique (3 %).

Toutefois le bleu pur immédiat ne peut pas rivaliser avec le bleu immédiat pour la solidité au lavage et à la lumière; il faut noter que, contrairement aux autres colorants soufrés, il est relativement solide au chlore.

On augmente la vivacité de la nuance du bleu pur immédiat par un remontage à froid avec un colorant basique, sur bain fortement acétique.

Le coton mercerisé demande moins de colorant et moins de sel que le coton ordinaire.

Le coton en bourre se teint à froid ou à tiède. Les tissus se teignent soit au foulard, soit au jigger avec les précautions relatives aux couleurs soufrées. Pour les teintures dans des appareils mécaniques, il existe une marque très soluble désignée sous le nom de : « Bleu pur immédiat pour cannettes ».

En combinant le Bleu pur immédiat au bleu immédiat C, on obtient des nuances nourries, mais plus rabattues.

Jaune lumière solide G et 3 G (*Bayer*).

(Échantillon n° 3.)

Le *jaune lumière solide G*, est apprécié pour sa solidité à la lumière, la nouvelle marque 3 G, possède les mêmes propriétés, mais elle se distingue de l'ancienne par une teinte plus vive et plus verdâtre.

Les deux colorants teignent la laine sur bain fortement acide (10 % sulfate de soude et 5 % acide sulfurique). La résistance à la lumière des nuances obtenues est remarquable; le pouvoir égalisant est satisfaisant. L'échantillon n° 3 a été teint avec 3 % colorant.

Ces jaunes ne teignent pas le coton. Ils conviennent bien à l'impression des tissus de laine ou de soie et aussi à l'impression Vigoureux. Les nuances sont rongées en blanc par la poudre de zinc, moins facilement par le sel d'étain.

La question d'un jaune sur laine solide à la lumière, à l'eau et en général aux agents atmosphériques a un intérêt particulier pour la confection des drapeaux ou des guidons en usage dans l'armée et dans la marine. Nous nous proposons, dès le printemps, de faire quelques essais de ce genre avec le jaune lumière solide 3 G.

Bleu solide diamine C (*Cassella et Manuf. lyon.*).

L'application au coton, se fait comme pour les couleurs diamines sur bain de carbonate de soude calciné (0,5 à 1 %) et de sulfate de soude calciné (5 à 10 et 20 %). Les nuances obtenues présentent une bonne solidité à la lumière, au lavage, aux alcalis et aux acides.

Dans les articles mi-laine ou mi-soie, le coton prend un ton plus foncé que la laine, ou la soie et comme sa nuance résiste bien à la lumière, l'emploi du bleu solide diamine C est à recommander pour les articles dans lesquels le coton est apparent.

Sur soie, le bleu solide diamine C donne des nuances indigo solides à la lumière et au lavage; il peut aussi entrer en combinaison avec d'autres colorants pour fournir des nuances modes.

En impression, le bleu solide diamine C est rongé par le sel d'étain et par la poudre de zinc.

Bleu mélanogène B (*Meister*).

(Échantillons n^os^ 5 et 6.)

C'est encore un bleu soufré dont nous avons déjà parlé (*R. G. M. C.*, 5, 1901, p. 172). Il offre quelques particularités à signaler; il est inutile d'avoir recours au sulfure de sodium pour le dissoudre; avec les sels métalliques il se comporte comme une couleur à mordant et donne des laques de couleurs différentes, il possède une affinité pour les colorants basiques, enfin il s'emploie en teinture comme les colorants directs sans aucune des précautions recommandées pour les couleurs au soufre.

La teinture s'effectue sur bain de sel marin (8 à 25 gr. par litre) et de sel de soude (poids égal à celui du colorant), chauffé à 80°C. Les bains s'épuisent bien, on peut donc les reje,

mais on peut aussi teindre en vieux bain, avec addition décroissante des produits jusqu'à la cinquième partie où ces quantités deviennent constantes (3/4 du colorant initial; sel de soude : 3/4 du colorant; sel marin : 1/4 à 5 gr. par litre). Après teinture, on rince et fixe avec un sel métallique. Pour des quantités de bleu variant de 2 à 8 k. on emploie :

Sulfate d'alumine....	1 k. 3 à 3 k. 5	Bleu pur.
— de zinc.....	3 à 5 k.	— foncé rougeâtre.
— de nickel.....	1 à 1 k. 5	— verdâtre à noir bleu.
— de cadmium..	0,3 à 1 k.	— foncé rougeâtre.
— de cuivre....	1 k. à 1 k. 5	Vert foncé à noir foncé.
Sel fixateur M.....	3 à 5 k.	Bleu indigo.

Il est préférable de ne pas dépasser 50°C. Les laques de cuivre permettent d'employer les extraits de bois, notamment ceux de bois jaune et de campêche, au remontage du bleu mélanogène. Il suffit d'ajouter au bain froid où a eu lieu le fixage, une solution d'extrait et de monter à 60-70°C; on rince ensuite. Les nuances sont vertes avec le bois jaune et noires avec le campêche.

Les nuances directes du bleu mélanogène résistent bien au lavage et au foulon, mais mal à la lumière et à l'air. Un remontage avec un colorant basique rend la couleur plus solide, un fixage aux sels de cadmium, nickel ou cuivre, donne une solidité égale à celle de l'indigo, le sulfate de zinc donne une moindre solidité et l'alun encore moins. La résistance au lessivage, au lavage et au foulon des nuances fixées ne laisse rien à désirer. Aussi les blancs ne sont pas salis et les filés teints en bleu mélanogène, peuvent être employés dans la confection des tissus multicolores avec blancs (éch. n° 5).

Le bleu mélanogène est indiqué comme fond pour indigo et noir d'aniline. L'échantillon n° 6 est un rongeage sur indigo, au chromate, avec fond de bleu de mélanogène. A noter que le bleu mélanogène craint l'humidité.

Noirs mélanogène T et G (*Meister*).

Comme le bleu mélanogène, ces noirs n'exigent pas de sulfure de sodium pour leur dissolution et leur teinture. Celle-ci s'effectue, comme celle des colorants directs, sur bain de sel marin (30 gr. par litre) et de sel de soude (2 à 3 %). Sur bain neuf il faut 16 % de colorant; sur vieux bain 10 à 12 % suffisent. On fixe avec le sulfate de nickel. Un savonnage final rend la nuance plus belle. Il faut éviter, dans les récipients, la présence du cuivre.

Qualités ordinaires des colorants soufrés, solidité au chlore faible. La marque T est recommandée pour l'obtention de noirs foncés, la marque G pour celle de noirs bleus.

Jaune pour papier. CP et ARR. (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(Échantillons n°s 7 et 8.)

Nous avons déjà eu l'occasion d'indiquer l'intérêt des nuances solides à l'air et à la lumière, pour la coloration du papier (Voy. *B. G. M. C*, **4**, 1900, p. 51), aussi signalons-nous aujourd'hui deux nouveaux colorants qui jouissent de ces précieuses qualités : ce sont les jaunes pour papier CP et ARR (échantillons n°s 7 et 8.)

La marque CP se fixe directement sur la pâte; ce n'est que pour les nuances demandant plus de 2 % de colorant, c'est-à-dire très foncées, qu'il est utile d'ajouter soit un peu de sel marin, soit du sulfate d'alumine avec du savon résineux. Si on emploie le jaune CP en combinaison avec des couleurs basiques, il faut commencer d'abord par fixer le jaune sur la pâte, puis alors on ajoute, dans la pile, le colorant basique.

Le jaune ARR, possède une nuance plus orangée que le jaune CP; pour donner à cette nuance toute sa vivacité, il est préférable d'aciduler la pâte à colorer, avec 1 à 2 % d'acide acétique ou 1 % de sulfate acide de soude.

Les deux jaunes ne sont pas altérés par la chaleur, on peut donc satiner le papier à la calandre chaude.

Noirs Kriogène BN, BNA, GN, BNC (*Badische*).

Nouvelle suite de noirs, complétant les anciennes marques B, et G. Le noir BN est le plus rougeâtre, il bronze moins et résiste mieux au frottement que le noir B, dont il se rapproche comme nuance; le noir BNA se rapproche du noir d'aniline par le ton; le noir GN est bleuâtre et le noir BNC est d'un noir tirant sur le vert.

Pour ces noirs, on peut se dispenser d'un traitement aux sels métalliques; mais néanmoins il est préférable d'y procéder, et ce pour avoir une garantie de solidité. L'avivage est également à recommander, les nuances deviennent plus belles, plus pleines et le coton plus doux.

Le bain de teinture se monte avec :

	Noirs.
Colorant.....	20 %
Sulfure de sodium.....	10 %
Soude Selvay.....	10 %
Sel marin.....	50 %

dans un volume d'eau égal à 15 à 20 fois le poids du coton, il est préférable de se servir de bâton coudés pour que les écheveaux soient complètement immergés. On teint, une heure, presqu'au bouillon, on tord sur le bain et oxyde 1/2 h. à 60°C. avec :

Bichromate de potasse.....	2 %
Sulfate de cuivre.....	2 %
Acide acétique à 6°B.....	3 %

L'avivage, peut s'effectuer avec de la fécule et du saindoux, cuits ensemble et versés dans le bain, auquel on ajoute un peu d'huile pour rouge turc. On passe le coton cinq à six fois dans ce bain chauffé à 60-70°C.

Pour les teintures sur vieux bain on ajoute 10 % colorant, 5 % sulfure, 1 % soude Solvay et 5 % sel de cuisine. Les dissolutions des colorants s'effectuent avec le sulfure de sodium et la soude.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 13 novembre 1901.*

La séance est ouverte à six heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, F. Binder, J. Dépierre, C. Favre, G. Forel, A. Frey, H. Grosheintz, E. Jaquet, E. Keller, E. Kopp, E. Nœlting, C. Schœn, T. Stricker, A. Thierry-Mieg, E. Trautmann, C. Vaucher, F. Weber, A. Wehrlin, C. Weiss, J. Zuberlen, F. Oswald ; total : 21 membres.

Le secrétaire annonce au comité la mort de M. Fritz Rettig dans les termes suivants :

Nous avons eu le profond regret de perdre, il y a peu de jours, l'un de nos collègues du comité de chimie, M. Fritz Rettig.

La carrière de ce chimiste est trop remarquable pour ne pas être rappelée en quelques mots :

C'est comme ouvrier relieur qu'il avait débuté. Entré dans la maison J. Heilmann et Cie, vers 1871, il ne tarda pas à se faire remarquer de ses chefs par sa vive intelligence et par ses aptitudes peu communes.

Comment ce jeune homme arriva à acquérir les notions de chimie, indispensables à l'exercice de son métier de coloriste, comment, au bout de très peu de temps, il réussit à établir des fabrications des plus remarquables, comme exécution, dans l'article laine à la planche, destiné à la vente au Japon, et à créer, grâce à la gravure, peut-être la plus artistique qui ait été faite, grâce à la réserve au zinc, peu pratiquée à cette époque, et dont il s'était absolument rendu maître, une marchandise qui portait un cachet extraordinaire de nouveauté et de perfection, c'est un problème propre à faire rêver ceux qui ont fait leurs études et qui savent qu'on n'a pas toujours assez de toute sa science pour résoudre les questions journalières qui se présentent dans une fabrique d'indienne. Exemple de plus en plus rare de ce que peut une volonté servie par des dons naturels de premier ordre.

Devenu chef de maison, il n'eut pas le bonheur de profiter longtemps d'une situation si brillamment acquise. Atteint d'un mal qui ne pardonne pas, cet homme si affable, si bon, si simple dans ses manières et dans ses goûts, a disparu laissant derrière lui d'immenses regrets et le plus noble exemple.

Le comité de chimie tout entier s'associe au deuil de sa famille.

La séance est levée en signe de deuil.

La séance est reprise à 6 heures 1/4.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après rectification.

Rectification au procès-verbal de la dernière séance. — Dans le rapport de M. Oscar Scheurer sur la gomme soumise par M. Stelzer, à l'appréciation du comité de chimie, il s'est glissé une erreur ; la dernière ligne de la page 2 porte, en italique, le mot *poids*, c'est *prix* qu'il faut lire, et la phrase doit être rétablie comme suit :

« .... M. Stelzer n'avait pas indiqué le *prix* de son .... ».

Couleurs azoïques superposées au bistre de manganèse dans l'article enlevage au sel d'étain sur bistre. — M. Jules Brandt, à la suite de l'ouverture d'un pli cacheté, daté de 1899, a adressé une lettre au secrétaire du comité de chimie pour l'informer que ce même procédé a été appliqué, par lui, à Cosmanos, en 1895. Un échantillon, joint à la lettre, porte, dans les livres de la maison Leitenberger, la date du 23 octobre 1895.

M. Jules Brandt met le livre de fabrication à la disposition du comité.

Le comité après avoir pris connaissance de la lettre de M. Brandt en décide l'insertion au procès-verbal :

Lettre de M. Jules Brandt :

« Dans un des derniers Bulletins de la Société industrielle se trouve un pli cacheté de M. Binder (N° 1134), de 1899, sur un article combiné de bistre de manganèse et de couleurs azoïques.

« C'est le même article qui a été fait à Cosmanos, en 1895. Ci-joint un échantillon.

« La marche des opérations est la suivante :

« 1° Peinture en bistre ;

« 2° Plaquage en β-naphtol ;

« 3° Impression des enlevages au sel d'étain ;

« 4° Plaquage en diazo (β-naphtylamine) ;

« 5° Séchage ;

« 6° Vaporisage de 1 minute 1/2 (petit Mather) ;

« 7° Laver et sécher ;

« 8° Surimpression d'une bande au $SnCl^2$;

« 9° Vaporiser 1 minute 1/2 ;

« 10° Dégommer en craie, laver et sécher.

« Le tissu n'est pas attaqué du tout. Le jaune est de la thioflavine et de l'acétate de zinc + sel d'étain.

« Le bain de plaquage en naphtol contient 20 grammes de prussiate jaune par litre.

« Cosmanos, le 9 juillet 1901.

JULES BRANDT. »

Réserves au zinc sous couleurs de laine. — Dans son rapport sur le pli cacheté de M. René Kœchlin, M. Dépierre fait remonter la priorité de l'application du zinc en poudre pour la réalisation des réserves sous couleurs d'aniline à Louis Durand et donne, à ce sujet, des renseignements intéressants sur l'origine de cette question. Conformément aux conclusions du rapporteur, le comité de chimie vote l'impression au Bulletin du pli de M. René Kœchlin, suivi du rapport de M. Dépierre.

Réserves aux sulfite et bisulfite de soude sous rouge de paranitraniline, par M. Tigerstedt. — Le procès-verbal du 11 septembre 1901 contient au sujet de la priorité de cette fabrication une ambiguïté (1) qu'il est nécessaire de faire disparaître.

Il faut lire : « M. Henri Grosheintz donne lecture de son rapport sur le pli de M. Tigerstedt. Ce docu-

(1) Signalée dans la *Revue générale des matières colorantes.*

ment étant antérieur à la publication de M. Paul Richard, la priorité du procédé doit être attribuée à M. Tigerstedt. »

Sur la proposition de M. Alb. Scheurer, M. Paul Dosne est nommé membre du comité de chimie.

La séance est levée à 7 heures.

Les numéros de mars, avril, mai et novembre 1900, janvier et mars 1901, de la *Revue générale des matières colorantes*, ont disparu du cabinet de lecture, sans avoir été portés au registre d'inscription. Les personnes qui ont ces fascicules en mains sont priées de les rapporter à la bibliothèque de la Société.

REVUE DES JOURNAUX

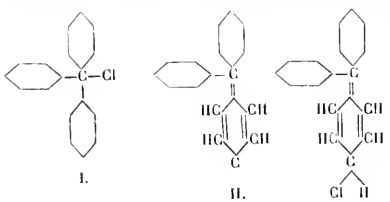
MATIÈRES COLORANTES

CARBINOL (Sur les propriétés basiques du) et sur la constitution du « triphénylméthyle », par **F. KEHRMANN** et **F. WENTZEL** (*Ber.*, **34**, 3815).

M. Kehrmann publie quelques expériences (datant de 1900-1901) et considérations, sur un sujet dont s'occupent actuellement plusieurs chimistes, et dont il se voit à regret obligé d'abandonner l'étude.

Une propriété du triphénylméthyle, que signalent pour ainsi dire simultanément plusieurs chimistes, est le fait que le chlorure de ce corps se dissout dans l'acide sulfurique anglais comme le fait le sel de cuisine, c'est-à-dire avec dégagement d'acide chlorhydrique. La solution est colorée en jaune : par dilution, elle ne se décolore pas et il ne se forme pas de précipité jusqu'à un moment, où, quoique la solution garde sa coloration, il se sépare un précipité blanc; ajoutant encore de l'eau, on voit la solution se décolorer totalement. Le corps qui se précipite se trouve être le triphénylcarbinol pur.

Le même phénomène se présente en l'absence d'acide sulfurique, par exemple, sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré, en solution éthérée ou acétique. Là aussi, on assiste à cette coloration jaune persistante, et que les auteurs crurent devoir expliquer en considérant le corps formé comme un produit d'addition du carbinol, lequel serait la substance mère des colorants du groupe du triphénylméthane, hypothèse qu'appuient les publications de Baeyer et Löhr, et en général la littérature traitant cette branche, d'après laquelle on doit considérer l'existence de sels anhydres des colorants du triphénylméthane comme douteuse. Les auteurs le constatent encore analytiquement. Le fait que la solution de parafuchsine dans l'acide sulfurique passe au jaune, puis devienne absolument incolore sous l'influence de l'eau, ne permet pas d'admettre, dans ces conditions, l'existence du chromophore des sels monoacides, mais d'un chromophore différent. Parmi les sels doubles du triphénylchlorméthane, les auteurs étudièrent celui formé par l'addition à une molécule, d'une molécule de tétrachlorure d'étain, et qui se distingue par ses propriétés caractéristiques et les résultats précis qu'il donne à l'analyse. M. Kehrmann expose la manière de voir suivante : la formule dont on s'est servi jusqu'ici correspond à la forme incolore (I). — Norris et Sanders envisagent le triphénylméthyle comme un diphénylphénylèneméthane (II) et lui attribuent la forme quinoïde avec un atome de C bivalent, lequel est doué d'un *caractère basique*. — Ces faits correspondent aux propriétés de ce composé : en effet, par addition d'acide chlorhydrique, l'atome de carbone bivalent, qui l'assimile, devient trétavalent, et il y a formation de triphénylchlormétane jaune (III). — Là se pose la question de savoir si la forme jaune quinoïde du triphénylchlorméthane n'est pas la substance mère des colorants de ce groupe? Question qu'on est d'autant plus en droit d'examiner, que la formule de constitution de Fischer ne satisfait déjà plus aux exigences actuelles.

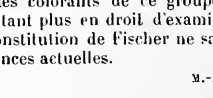


I. II. III.

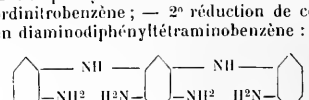
M.-A. D.

FLUORINDINE (Sur une nouvelle synthèse de la) par **B. NIETZKI** et **J. SLABOSZEWICZ** (*Ber.*, **34**, 3727).

M. Nietzki a toujours reproché aux synthèses des fluorindines, le fait qu'elles reposent sur une fusion, et c'est entre autres une des raisons qui l'ont fait douter de la formule :

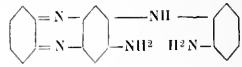


Aidé de M. Slaboszewicz, il est parvenu à préparer la fluorindine par une synthèse plus facile à suivre, et que voici : 1° préparation de la diaminodiphénylidinitro-*m*-phénylènediamine par condensation de 2 molécules d'*o*.-phénylènediamine avec 1 molécule de dichlordinitrobenzène ; — 2° réduction de ce composé en diaminodiphényltétraminobenzène :

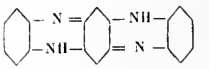


3° Son oxydation en fluorindine.

Cette oxydation se fait à l'air déjà ; il se dégage 1 molécule d'ammoniaque et l'*o*-aminophényl-diaminophénazine



prend naissance, laquelle, par cuisson de sa solution aqueuse acidulée (quantitativement, si l'on fait passer un courant d'air), fournit la *Phénofluorindine* ou *Homofluorindine* de Fischer et Hepp. Or cette réaction conduit à la constitution

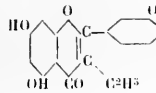


D'une manière analogue, les auteurs préparèrent la diméthylfluorindine (Tolufluorindine) et constatèrent que l'on obtient la même fluorindine, soit en

partant du produit de condensation du dinitrochlorbenzène avec l'*o.*-toluylènediamine **1.-2.-4**, soit en partant de celui du dinitrochlorbenzène avec la *p.*-toluidine. M.-A. D.

ÉTHYLLUTÉOLINE (Sur l'), par St. v. KOSTANECKI et A. ROZYCKI (*Ber.*, **34**, 3719).

L'α.-éthyllutéoline est un corps soluble, avec coloration jaune, dans les alcalis.

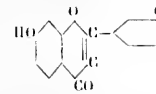


Comme on devait s'y attendre, il teint en jaune sur mordants à l'alumine, mais les échantillons ainsi obtenus sont loin de valoir ceux obtenus avec la lutéoline.

Les auteurs la préparèrent en traitant le dérivé éthylé de la **2.4.6.3'**-tétraméthoxy-**4'**-éthoxybenzoylacétophénone par l'acide iodhydrique, à l'ébullition. — Cette méthode, décrite précédemment par Kostanecki se trouve ainsi généralisée.

Elle est encore utilisée dans un second article du même fascicule (p. 3721 : *Sur la* **3.3'-4'** *Trioxyflavone*) et permet aux auteurs de préparer la **3.3'-4'** trioxyflavone à partir de la **2.4.4'** triéthoxy-**3'**-méthoxybenzoylacétone, corps obtenu lui-même par l'action de l'éther éthylvanille-éthylique sur l'éther diéthylique de la résacétophénone.

La **3.3'-4'** trioxyflaxone



cristallise de l'alcool étendu en aiguilles d'un jaune pâle, qui, sous l'action de la chaleur, perdent de l'eau de cristallisation en devenant mattes. Point de fusion : 326-327°.

Ce corps teint le coton mordancé à l'alumine en jaune. M.-A. D.

TEINTURE ET IMPRESSION

RONGEANTS sur cachou, par LATKIEWICG (*Färber Zeitung*, 1901, p. 361).

Même en employant un très fort rongeant au chlorate et prussiate, on ne peut obtenir du blanc sur cachou, tout au plus du chamois. Ce phénomène est à attribuer au sulfate de fer employé lors de sa teinture, car les tissus traités par le bichromate seul donnent de bien meilleurs résultats. Pour la teinture, on passe le coton blanchi au jigger dans un bain monté avec 40 % de cachou (3 p. de brun et 1 p. de jaune), à une température de 95°, puis au bichromate de soude (15 gr. par litre), lave, répète ces opérations et sèche.

Rongeant blanc :

18 k. 500 épaississant A.
5 lit. solution de chlorate de soude à 35° B.
0 k. 500 ferricyanure de potassium.
1 k. acide citrique.

L'épaississant A se compose de :

15 k. amidon.
2 k. 500 huile d'olive.
90 lit. eau.
2 k. 500 acide acétique.

Après avoir imprimé le rongeant, on sèche le tissu à température modérée, vaporise au Mather-Platt, lave à l'eau chaude et sèche.

Rongeant crème :

1 — jaune chloramine.
7 lit. 500 eau.
16 k. biogomme.
22 — 500 sol. de chlorate de soude 35° B.
1 — ferricyanure de potassium.
2 — acide citrique.

Pour des soubassements noirs, qui sont également rongés par ces couleurs, on emploie un rongeant bleu, composé de :

14 k. bleu alizarine S en pâte.
45 — 500 épaississant B.
7 lit. eau.
3 — 500 acétate de chrome 20° B.
350 c.c. acétone.

La composition de l'épaississant B est analogue à celle de A, l'acide acétique est remplacé par :

0 lit. 500 bisulfite de chrome 36° B.
2 — eau.

On peut aussi obtenir du noir en imprimant sur le cachou de l'indigo, d'après le procédé à la glucose.

RONGEANT BLEU INDIGO (*Leipz. Farber Zeitung*, 1901, p. 494).

La *Badische Aniline und Sodafabrik* propose un rongeant bleu sur des couleurs au tannin et le rouge turc. L'auramine, par exemple, est rongée par une couleur composée de :

240 parties gomme.
210 — eau.
500 — soude caustique.
50 — indigo.

Ce rongeant peut aussi être employé sur rouge turc non préparé en glucose.

On sèche, vaporise à l'abri de l'air pendant 1/2 heure et lave.

BLANCHIMENT

LAINE (Le blanchiment de la), par l'eau oxygénée (*Leipz. Farber Zeitung*, 1901, p. 483).

Pour obtenir un beau blanc, il faut avant tout dégraisser la laine, puis il est essentiel d'enlever l'alcali employé lors de cette opération par un lavage à fond.

Pour le blanchiment, il est avantageux d'employer des bains légèrement alcalins, quoique les résultats obtenus en présence d'acides organiques soient aussi satisfaisants.

Pour 50 k. de laine, on prend un bain monté avec :

450 lit. eau oxygénée à 10 volumes.
4050 — eau.

ajoute de l'ammoniaque jusqu'à faible réaction alcaline, et y trempe la laine, tout en chauffant à 43°-50° C. Cette température est maintenue pendant 8 à 24 heures.

Lors du blanchiment, différents points sont à observer :

1° Le bain doit être exempt de fer;

2° Le bain doit toujours avoir faible réaction alcaline;

3° Un excès d'alcali est à éviter;

4° La température du bain doit être maintenue dans les limites indiquées.

En employant du peroxyde de sodium, le procédé est considérablement meilleur marché; ce produit a été introduit dans le blanchiment par Königswarter et Ebell de Linden. Une excellente recette est celle de William Burton et Soas :

Pour 50 à 75 k. de laine, on prépare un bain composé de :

450 à 500 lit. eau.
4 k. acide sulfurique, $d.$ = 1,84.
1 — 500 phosphate d'ammoniaque.
3 — 875 peroxyde de sodium.

Ce bain peut être employé une seconde fois en y ajoutant :

360-400 lit. eau.
1 k. 250 acide sulfurique $d.$ = 1.84.
930 gr. peroxyde de sodium.

MORDANÇAGE

OXYDE DE CHROME (La fixation de l') sur le coton (*Leipz. Färber Zeitung*, 1901, p. 485).

Le procédé de H. Koechelin pour fixer l'oxyde de chrome sur le coton, se base sur la propriété des solutions alcalines de sel de chrome, d'abandonner leur oxyde à la fibre. En traitant du coton avec :

2 parties acétate de chrome 15° B.
2 — soude caustique 36° B.
1 partie eau.

le mordançage est terminé après 12 heures.

Plus il y a d'alcali et plus les solutions sont stables, mieux elles mordancent.

En ajoutant à ce mordant, 1 p. d'eau et 1 p. de carbonate de soude, la fixation d'oxyde est plus intense, mais le coton commence à se merceriser. En employant 2 p. d'acétate de chrome de 1 p. 1/2 de carbonate de soude la solution devient gélatineuse, après quelques heures.

Pour fixer le fer de cette façon sur la fibre végétale, on emploie :

2 parties de nitrate de fer 38° B.
2 — de soude caustique 36° B.
1 partie de glycérine 26° B.

APPRÊTS

ACIDE LACTIQUE et COTON MERCERISÉ (*Leipz. Färber Zeitung*, 1091, p. 493).

Pour obtenir le toucher soyeux du mercerisé, on le passe, en général, dans un bain de savon, puis en acide acétique étendu. Récemment, on a observé qu'en remplaçant cet acide volatil par l'acide borique ou l'acide salicylique les résultats étaient meilleurs et plus stables; l'acide benzoïque, mais bien plus encore l'acide lactique, sont supérieurs aux autres acides.

L'INDIGO EN ALLEMAGNE. (*Leipz. Farber Zeitung*, 1901, p. 481).

La lutte entre l'indigo naturel et le produit synthétique devient toujours plus acharnée.

La *Badische Aniline und Sodafabrik* a fait un emprunt de 12 millions pour augmenter la production d'indigo artificiel; elle produit déjà 1/6 de la consommation totale d'indigo.

Les usines de Höchst agrandissent également leurs établissements en vue de la fabrication d'indigo.

En Allemagne et en Autriche-Hongrie, la consommation d'indigo artificiel et naturel a été la même; le prix a baissé de 10 % depuis l'année passée, le produit synthétique est toujours un peu moins cher que le produit naturel.

La production d'indigo, en Allemagne, est évaluée à celle d'environ 100 000 hectares dans les Indes.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

Fabrication de combinaisons de phényldiméthylpyrazolone et de diméthylaminodiméthylphénylpyrazotone avec de l'ac. camphorique [*Meister*] (E. P. 22391, 8 déc. 1900-19 oct. 1901). — B. F. 306246, *R. G. M. C.*, **5**, 155.

Production des anhydrides des acides organiques [*Bayer*] (E. P. 21560, 28 nov. 1900-12 oct. 1901). Voy. B. F. 305596, *R. G. M. C.* **5**, 183.

Fabrication de phénylglycine *o.*-carbonique [*Meister*] (E. P. 22758, 13 déc. 1900-19 oct. 1901). Voy. *R. G. M. C.* **5**, 154. B. F. 306302.

Procédé de préparation de dérivés azoxy, azo et hydrazo par réduction des composés nitrés [*Weiler-ter-Meer*] (E. P. 15706, 3 août 1901-21 sept. 1901).

On réduit les composés nitrés purs ou en solutions par le fer en présence d'alcali. En réglant les quantités de fer employées et la durée de la réduction on arrive aux différents produits : azoxy, azo, hydrazo, amine.

Ex. I : Réduction d'un composé nitré en azoxy. On met dans un récipient muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, 1200 l. d'hydrocarbure à point d'ébullition élevé, 600 k. d'ortho nitrotoluène 1800 k. de fer et on chauffe à 110°. On ajoute 500 l. de soude caustique 60° Bé, et maintient à 110-120°. Quand l'odeur du dérivé nitré a disparu, on soutire la solution d'azoxytoluène et distille l'hydrocarbure. On fait cristalliser le résidu d'azoxytoluène dans l'alcool.

Ex. II : Réduction de l'*o.*-nitroanisol en *o.*-azoanisol.

Ex. III : Réduction de l'aminoazobenzène en aniline et paradiamine.

Ex. IV : Réduction *p.*-nitracétanilide en *p.*-phénylènediamine.

Ex. V : Réduction successive du nitrobenzène en azoxy, azo, hydrazobenzène et aniline.

MATIÈRES COLORANTES.

DIVERS. — **Transformation de leucodérivés indigotiques en bleu d'indigo en substance ou sur la fibre.** [*Badische*] (E. P. 23338, 20 déc. 1900-12 oct. 1901). Voy. *R. G. M. C.* **5**, 155, B. F. 305138.

Production de colorants bleus pour la laine, solides à la lumière dérivant de l'amino-nitrosalicylique [*Bayer*] (E. P. 21130, 22 nov. 1900-14 sept. 1901).

Même sujet que le B. F. 305750. *Mon. lyon. R. G. M. C.*, **5**, 273 — B. F. 305518, *R. G. M. C.*, **5**, 123.

Production de dérivés sulfoconjugués du diphényl-naphylméthane [*Act. Ges. fil.*] (E. P. 22756, 10 déc. 1900-5 oct. 1901). Voy. B. F. 306965, *R. G. M. C.*, **5**, 155.

SOUFRÉS. — **Procédé pour obtenir à l'état pur, le colorant bleu soufré dérivant de la *p*-dialcoylamino-*p*-oxydiphénylamine ainsi que son leucocomposé.** [*Cassella*] (E. P. 21310, 24 nov. 1900-26 oct. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 122, B. F. 305191.

Nouvelles matières colorantes substantives noires [*Levinstein et Meusching*] (E. P. 18756, 20 oct. 1900-4 sept. 1901). Voy. B. F., 306358, *R. G. M. C.*, **5**, 156.

Production de produits substitués des colorants sulfurés [*Bayer*] (E. P. 21898, 3 déc. 1900-19 oct. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 155, B. F. 305800.

Fabrication de colorants soufrés noir-verdâtre [*Chem. Fabr. Brugg. vormals Lr Tinmermann et Cie*] (E. P. 16876, 22 août 1900-19 oct. 1901).

On chauffe avec du soufre et du sulfure de sodium les sels des acides monosulfoniques des hydrocarbures benzéniques : benzène, toluène, xylène. On peut aussi employer les acides libres, les sulfochlorures, les sulfamides.

Ex. On chauffe 1 h. à 130-150° 100 k. de crist. de sulfure de sodium, 21 k. paratoluène sulfonate de sodium. On ajoute 16 k. de soufre et monte à 280-300° c. jusqu'à cessation de vapeurs jaunes (2). La masse se dissout dans l'eau en noir verdâtre et teint le coton en noir verdâtre solide à la lumière.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé perfectionné pour la teinture des couleurs soufrées [*Meyenberg et Clayton Aniline Co*] (E. P. 15415[00]).

L'affaiblissement de la fibre teinte avec les couleurs soufrées a été rapporté à la présence de soufre libre sur la libre et sa conversion en acide sulfureux ou sulfurique. On prévient cet affaiblissement :

1° En ajoutant au bain de teinture ordinaire un composé comme le sulfite de soude qui s'unit au soufre libre :

$$Na^2SO^3 + S = Na^2S^2O^3.$$

2° En effectuant la teinture de la couleur pure ne contenant ni soufre libre, ni sulfure) en l'absence de sulfure de sodium, auquel on substitue un mélange de glucose et de soude caustique. Dans ce cas, la matière colorante est dissoute dans le sulfite neutre de soude.

Perfectionnement dans le traitement ultérieur des teintures obtenues au moyen des colorants sulfurés pour le coton [*Action Gesellschaft*] (E. P. 1285, 19 janv.-26 oct. 1901 (Voy. B. F. 307255, *R. G. M. C.*, **5**, 186.

Impression du coton à l'aide de colorants soufrés [*Bayer*] (E. P. 19670, 2 nov. 1900-14 sept. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, 126, B. F. 305009.

Impression d'indigo sur laine, soie et coton [*Badische*] (E. P. 22502, 8 déc. 1900-28 sept. 1901). Voy. B. F. 305137 *R. G. M. C.*, **5**, 158.

Méthode pour adoucir les fibres de jute [*E. Konig*] (E. P. 1081, 16 janv.-6 juillet 1901).

On traite les tissus ou filés de jute par une sol. de soude caustique (30-45 %) à 40-45° pendant une heure; on place alors la marchandise pendant 24 h. dans un vase clos, puis par lavage on enlève la glue végétale; on savonne enfin en ajoutant de l'huile d'olive au bain de savonnage.

Teinture des gants avec des solutions de couleurs d'aniline dans le benzène *A. Muller* (E. P. 2184, 31 janv.-25 mai 1901).

Traitement des filés et tissus de coton pour leur donner un lustre soyeux [*Reichmann et Layergirst*] (E. P. 14283[00]). Voy. B. F. 302887 *R. G. M. C.*, **5**, 93.

Préparations de caséine pour l'apprêt. [*W. A. Hall*] (E. P. 6815 1er avr.-4 mai 1901).

On emploie une sol. de caséine (30) faite au moyen de phosphate de soude (20), de sulfite de soude (10) et de chaux (2).

Produit pour blanchir ou désodorer *Depanghere et Pontini* (E. P. 20023, 7 nov. 1900-14 mai 1901).

On imprègne des cristaux de soude avec la solution suivante : 10 k. crésol, 20 k. éther, 5 k. résine pour 100 k. de soude.

Procédé pour annuler l'affinité de la laine pour les matières colorantes [*Moist et*] (E. P. 19568, 2 nov. 1900-14 sept. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 123, B. F. 305253.

Perfectionn. aux kiers pour le blanchiment et autres traitements des matières textiles *C. L. Jackson* (E. P. 14174, 8 août 1900-8 juin 1901.)

Les kiers (fig. 1 et 2) *c* sont ouverts ou à faible pression; au dessus on dispose un récipient cylindrique *a* divisé verticalement en deux compartiments

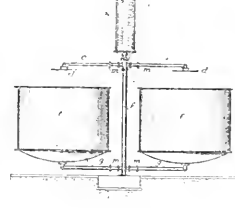


Fig. 1.

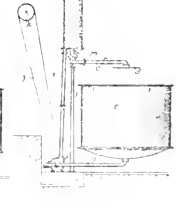


Fig. 2.

concentriques; dont l'externe est traversé par un serpentin à vapeur *b*; le compartiment intérieur communique à sa partie inférieure par les deux tuyaux horizontaux *e*, *e* aux distributeurs *d*, *d* au-dessus des kiers. Les kiers *c* communiquent à leur partie inférieure par des tubes *g* à une pompe cen-

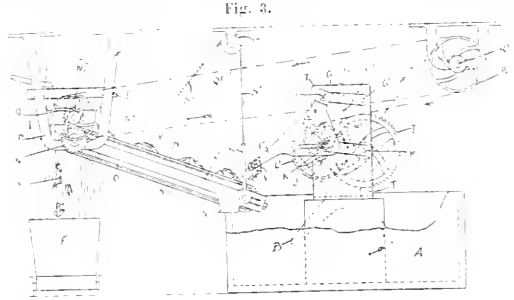
trifuge *h* reliée par le tube *i* au compartiment extérieur du récipient *a*. Les robinets *m* et la pompe *h* mise en marche par la courroie *j* venant de l'arbre *k* permettent de régler la circulation des liquides. La pompe *h* force le liquide par le tuyau *i* dans le réservoir *a* où il s'échauffe à mesure qu'il monte par le serpentin *b*, puis il s'écoule par le compartiment intérieur dans les tubes *c*, et les distributeurs *d* le déversent uniformément sur la marchandise qu'il traverse puis il recommence sur le même chemin.

Perfectionn. aux appareils employés pour la teinture *T. G. Charlesworth* (E. P. 12066, 4 juill. 1900-4 mai 1901. Voy. B. F. 304754, *R. G. M. C.*, **5**, p. 126.

Ces perfectionnements s'appliquent aux cuves de teinture munies d'un agitateur et ont pour objet de retirer automatiquement la marchandise du bain pour l'amener dans une autre cuve ou sous un jet d'eau puis dans un wagonnet.

La figure 3 montre l'ensemble de l'appareil. A est une cuve de teinture ; B une palette pour agiter la liqueur et maintenir les articles à teindre en mouvement dans la cuve. Pour sortir les articles bas, etc. automatiquement, on joint à l'appareil un bras C dont le détail est donné dans les figures 4, 5, 6), qui les dépose sur une bande ou treillage sans fin D qui les apporte sous l'arroseur E puis les laisse tomber dans le wagonnet F. L'élévateur C est relié en G aux arbres C', H, H ; l'extrémité de H se trouve sur la roue dentée I mise en mouvement par le pignon J s'engrenant sur l'arbre K qui reçoit aussi une poulie L fixe et L' mobile. La roue

Fig. 3.



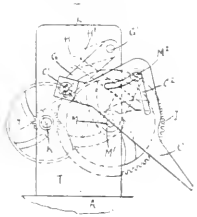


Fig. 4.

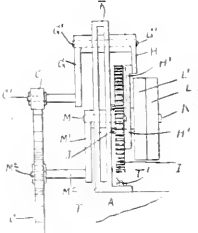


Fig. 5.

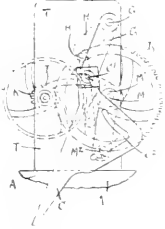


Fig. 6.

dentée est fixée sur un arbre M qui porte un arbre M' prolongé horizontalement par M^2 (fig. 6) dont l'extrémité porte un rouleau qui s'insère dans l'ouverture C^2 de C. Les mouvements combinés de M^2 dans C^2 et de C amènent l'élévateur C successivement dans le bain et au-dessus du tablier D. La figure 4 représente l'élévateur C dans la position qu'il occupe avant de descendre dans le bain; dans la figure 5, l'élévateur est supposé être dans le bain et sur le point de voyager en sens contraire du liquide pour intercepter les chaussettes, et autres articles teints.

Perfectionn. aux cylindres perforés pour les appareils à mordancer, teindre, imprégner, laver *R. Bernheim* (E. P. 7680, 25 avr. 1900-16 mars 1901).

Les cylindres perfectionnés sur lesquels on enroule les tissus sont formés d'une série de petits

Fig. 7.

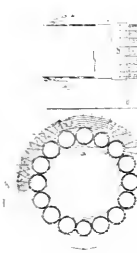


Fig. 9.

Fig. 8.

Fig. 10.

cylindres *a* (fig. 8, 9, 10) perforés à l'extérieur ; ils sont fermés à l'une de leurs extrémités *c*, et communiquent par l'autre *d* avec une pompe ou un réservoir d'air ou de liquide. Deux disques *f*, *g* viennent s'appuyer aux extrémités contre la matière textile *k* : *f* est fixe, *g* est mobile et monté sur un cercle *h* qui peut s'agiter sur le cylindre avec les vis *i*.

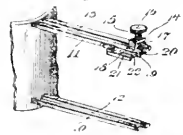
Les lignes de la figure 9, normales aux ouvertures des tubes montrent la circulation plus uniforme et plus intense des liquides ou de l'air à travers les tissus. La figure 10 indique la circulation dans les cylindres ordinaires

Perfectionn. aux machines pour la teinture et le séchage des tilés (*G. Mallinson* E. P. 12020, 3 juill. 1900-27 avr. 1901).

L'appareil (fig. 11) se compose d'une cuve rectangulaire 1 avec une partie supérieure semi-cylindrique dans laquelle se trouve une porte 2. La liqueur de teinture 3 s'introduit par le tube de décharge 4 contrôlé par la soupape 5. On dispose aussi de tuyaux 6, 7 pour l'admission ou la sortie d'air chaud pour le séchage. Au milieu de la cuve un axe horizontal 8 reposant dans les cloisons de la cuve; cet axe reçoit les rayons d'un moyeu 9 sur lequel on a fixé par paire des glissières 10, 11 (fig. 12). Les écheveaux sont supportés par les tiges 36 et 47 (fig. 13) et tendus par

les écrous 45, 46; on ouvre la porte 2 et glisse le cadre 36, 47 dans les espaces 12, 13 (fig. 12) des glissières 10, 11; l'extrémité 38 de la tige 36 vient s'emboîter dans 17 où un dispositif à ressort 18, 20

Fig. 12.



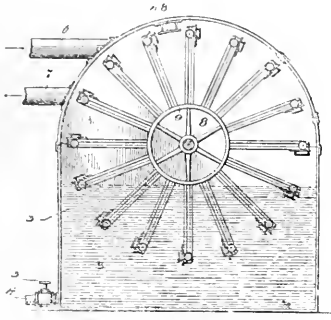


Fig. 11.

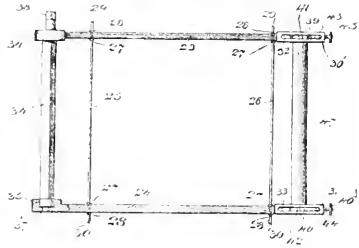


Fig. 13.

le maintient en position. En passant devant la crémaillère 48 les pignons 16 changent la position des écheveaux sur les rouleaux 36, 47.

Ces dispositifs permettent de transformer un appareil pour la teinture des matières textiles brutes de façon à pouvoir teindre les écheveaux.

Machine perfectionnée pour le séchage continu des filés en écheveaux ou en chaîne *J. Dalglish et H. C. Dalglish* E. P. 12061, 4 juill. 1900-22 juin 1901).

Le séchage s'effectue dans la chambre A (fig. 14 à 18) ou sont disposés des tubes à vapeur B. A droite de A se trouve une chambre A' partiellement isolée de A et où l'on place les écheveaux dans l'appareil et les retire après séchage. Sur les tuyaux B on suspend les rails longitudinaux C, creux de façon à former un canal E où voyagent les chaînes E qui supportent les bobines F, F' sur lesquelles on place les écheveaux (fig. 17). Les bobines F, F' portent des roues à étoiles *f*, *f* qui en rencontrant à intervalles réguliers les tiges *g*, *g*, fixées aux rails *e* font tourner ces bobines et changent automatiquement la position des filés.

Un éventail G, force l'air chaud dans l'appareil par les ouvertures *i*, *i*. Une tige de laiton est glissée dans les écheveaux pour les tenir en position.

A l'extrémité de chaque compartiment des roues H permettent aux chaînes de passer dans le compartiment voisin. L'air qui a traversé les compartiments sort par les ouvertures I dans le toit du bâtiment (fig. 15 et 16).

Fig. 15.

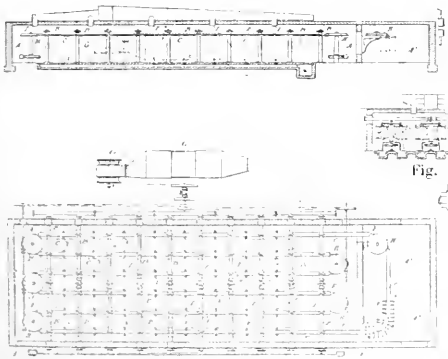


Fig. 16.

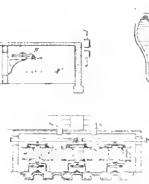


Fig. 14.

Fig. 17.

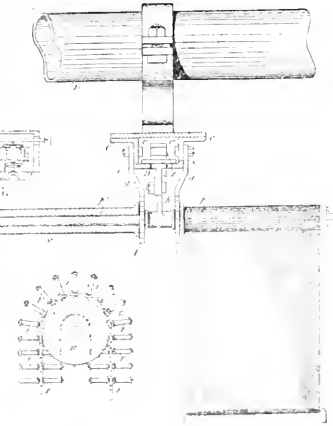


Fig. 18.

Fig. 14. — Section horizontale d'un bâtiment.
Fig. 15. — Section verticale longitudinale.
Fig. 16. — Vue d'une extrémité.

Fig. 17. — Tube à vapeur B, avec le rail de suspension, le porteur de bobine et l'écheveau.
Fig. 18. — Plan d'une des roues H.

Machines pour étendre et finir les tissus textiles *A. A. Whitley* [E. P. 14351, 10 août 1900-15 juin 1901].

Dans ces machines, à côté du mouvement des chaines sur les rails, on communique un mouvement longitudinal à tout l'ensemble rails et chaine par un moyen perfectionné.

Dans les figures 19 et 20 A, A, représentent les rails sur lesquels les chaines à roues B voyagent. E est l'arbre qui produit le mouvement longitudinal,

Fig. 19.

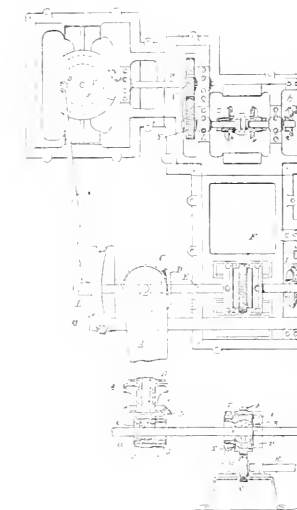


Fig. 20.

il porte vers son milieu une roue dentée F s'engageant sur un pignon G sur l'arbre H. Les extrémités de E portent des blocs L qui peuvent glisser dans les fentes courbes M. Une extrémité de L est réunie par une tige N à la manivelle O sur le disque P dont la rotation communique par l'intermédiaire de la tige N un mouvement d'oscillation à l'arbre E. Pour faciliter cette oscillation, les roues D, F sont reliées à l'arbre par des jonctions sphériques QR dans les roues DF. La plaque P est mise en rotation par une série d'engrenages VXYZ et l'arbre principal K.

Pour retenir plus efficacement les tissus dans les pinces et permettre l'accès de l'air dans les lisières, on emploie les mâchoires inférieures gravées de rainures diagonalement ou à angle droit. Les chaines des pinces voyagent sur la surface supérieure des rails A où l'on dispose des roulettes *m*, *m'* pour diminuer le frottement.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

ORGANIQUES. — **Production de nouvelles matières chimiques** *Bayer* [B. F., 312778, 14 juin-30 sept. 1901].

Action, en présence de déshydratants des alcools halogénés méthyliques, sur les procédés nitrés ou halogénés. Ex. 5 k. : $ZnCl^2$; 10 k. *p.*-nitro-phénol et 8 k. alcool chloro-méthylique; après 24 h. on filtre le produit que l'on fait cristalliser dans le benzène. Il fond à 132° C. et répond à la formule :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2Cl\\OH\\NO^2\end{cases}$$

Avec l'*o.*-chloro-phénol (100 k.), la formaldéhyde 40 % 300 k., à 50° C., en présence de 1500 k. HCl. et 10 k. SO^4H^2 on a le corps : $C^6H^3\begin{cases}CH^2Cl\\OH\\Cl\end{cases}$ (p. f. 112°C.).

Ces corps, bouillis avec de l'alcool, changent Cl contre OC^2H^5 : $C^6H^3\begin{cases}CH^2OC^2H^5\\OH\\NO^2\end{cases}$. Par réduction on arrive à l'alcool oxyamino benzylique qui est un bon révélateur photographique.

Préparation de la mono-alphyl-α_1-naphtylamine α_1-sulfonique *Kalle* [B. F., 311838, 17 juin-30 sept. 1901].

On chauffe, 15 h., à 150° C., 100 k. d'eau, 1 k. 40 α_1-naphtylamine α_1-sulfo à 91 % 150 k. *p.*-toluidine et 100 k. HCl à 22° B. Après refroidissement, on rend alcalin avec 60 k. soude du commerce, dilué dans 250 l. d'eau, chasse la *p.*-toluidine à la vapeur, filtre et sale, la tolyl α_1-naphtylamine sulfonique se précipite. On opère ainsi avec l'aniline et la xylidine.

Fabrication de l'*o.*-toluène chloro-sulfoné *Fabriques de Thann et Mulhouse* [B. F. 312797, 17 juill.-14 nov. 1901].

La séparation de l'*o.* du *p.*-sulfo-toluène formé dans l'action du sulfurique fumant sur le toluène, s'effectue par addition d'eau et refroidissement prolongé. L'ortho sulfoné reste dans les eaux-mères, on le transforme en sel magnésien qui est ensuite traité par le chloro-sulfurique.

Acide *p.*-chloro-*o.*-amino sulfonique [*Actien. Gesellschaft* (r. l., 311700, 12 juin-30 sept. 1901).

On chauffe, à reflux, 25 k. *p.*-chloro-*o.*-nitro-phénol, avec une solution de 100 k. bisulfite de soude dans 500 k. d'eau. Quand la solution est claire, on lui ajoute 10 k. HCl à 12° B et continue à chauffer pour chasser SO^2. Le nouvel acide cristallise par refroidissement.

Acide *p.*-chloro-*o.*-amino sulfonique [*Actien. Gesellschaft* add. du 22 juin-30 sept. 1901 au B. F., 311700].

Remplacement du bisulfite alcalin par le sulfite neutre.

Fabrication de formaldéhyde solide [*Grappler*] B. F., 312327, 2 juill.-30 sept. 1901].

On dissout, dans la solution aqueuse de formaldéhyde, un savon de soude produit au moyen d'un acide gras ou d'un acide résinique. Ex. : 2 % stéarate de soude suffisent à durcir 100 % de formaldéhyde.

PARFUMS. — **Fabrication de vanilline** [*Vigne* B. F., 310983, 11 mai-30 août 1901].

Procédé pour obtenir l'ionone [*Chuit, Naef et C^ie*] (B. F., 312790, 17 juill.-13 nov. 1901).

Action, à basse température, de l'acide phosphorique sirupeux sur la pseudo-ionone.

CELLULOID. — **Un nouveau celluloïd** (*Franquet*) (B. F., 312817, 18 juill.-14 nov. 1901).

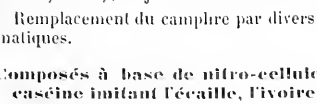
Remplacement du camphre par divers éthers aromatiques.

Composés à base de nitro-cellulose et de caséine imitant l'écaille, l'ivoire, la corne (*Franquet*) (B. F., 312816, 19 juill.-14 nov. 1901).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nouvelles matières colorantes azoïques** (*Bayer*) (B. F. 311542, 6 juin 1901).

Diazoïques dérivés de la *m.*-diaminodiphénylurée et homologues :



+ 2 β_4-amino-α_1-naphtol-β_3-sulfo.

Teint le coton en orange.

Avec le β_1-naphtol-α_1-sulfo et l'aminonaphtol ci-dessus on a aussi un orangé.

On a également un orangé, avec l'acide salicylique et le β_1-amino-α_2-naphtol-sulfo.

Production de 1 chloro-3 amino-4-phénol 5-sulfo et des colorants azoïques qui en dérivent (*Badische*) (B. F. 311722, 13 juin-30 sept 1901).

500 p. **1.-4.**-dichloro-benzène-mono sulfonate de sodium, 500 p. soude caustique, 100 parties d'eau sont chauffées 12 h. à 170-190° C. On dilue avec 500 p. d'eau chaude, puis acidifie avec 1100 p. HCl ($d = 1.19$), on essore le **1.-4**-chloro-phénol-**5**-sulfo, 231 p. de ce chlorophénol sont dissous dans 1500 p. SO^4H^2, à 66° B, on refroidit à 0° C, et nitre avec 102 p. NO^3H à 40° B et 102 p. SO^4H^2. Verser sur la glace, recueillir le dérivé nitré et le réduire comme d'habitude.

Par diazotation et copulation avec le β-naphtol, le **2.-5.-7.** amino-naphtol-sulfo, on a de nouveaux colorants.

Production de colorants diazoïques sur mordant (*Act. Gesell*) (B. F. 311963, 20 juin-30 sept. 1901).

18 amino-naphtol-**4**-sulfo + α-naphtylamine + 1 mol. *p.*-chloro-*o*-amino-phénol-sulfo. Ce dérivé venant de la sulfonation du *p.*-chloro-*o.*-aminophénol, ou l'action des bisulfites sur ce corps.

Production d'un colorant bleu pour coton (*Manuf. lyon.*) (B. F. 312403, 1 juill.-30 sept. 1901).

p.-phénylène diamine < α-naphtylamine sulfo (Clève, β_1-naphtol-β_2-β_3-disulfo.

+ ac. clève.

+ β_4-amino-β_3-naphtol-β_3-sulfo.

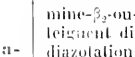
Le colorant bleu-rougeâtre teint le coton en bleu pur solide à la lumière et au lavage.

Production de colorants mono-azoïques sur mordant (*Act. Gesell*) (B. F. 312496, 8 juill.-30 sept. 1901).

2 amino **4** nitrophénol + **1** chloro **2.4** phénylènediamine ou **1** chloro **3.5** phénylènediamine.

Ces colorants teignent en brun jaune, la laine mordancée en chrome, solide à la lumière et au foulon.

Production de matières colorantes directes pour le coton (*Act. Gesell*) (B. F. 312290, du 1er juill.-30 sept. 1901).



Les colorants : + β_4-naphtyla-mine-β_3-ou-β_4-sulfo (Clève) + β_4-naphtol-β_3-sulfo teignent directement le coton en violet gris qui, par diazotation sur la fibre, se transforme en un bleu indigo rougeâtre.

Selon que l'on part du dérivé acétylé, saponifié par la suite, ou du dérivé nitro-aminé, on arrive à des colorants isomériques.

Production de colorants mono-azoïques teignant la laine par addition de sels de cuivre en nuances bleues (*Act. Gesell.*) (B. F. 312792, 17 juill.-13 nov. 1901).

Les colorants : **2.6** nitro-amino *p.*-crésol + **1.8** amino-naphtol **2.4** ou **3.6** disulfo teignent la laine en bleu verdâtre en présence des sels de cuivre.

Production de colorants monoazoïques teignant la laine par addition de sels de cuivre, en nuances bleues (*Action Gesell*) (B. F. 311889, 18 juin-3 sept. 1901).

Le diazo *p.*-chloro-*o.*-amino-phénol-sulfo bisulfite sur le *p.*-chloro-*o.*-nitrophénol copulé avec le **1. 8** amino-naphtol **3. 6** ou **2. 4** disulfo forment des colorants teignant la laine en bleu, sur bain additionné de sels de cuivre.

Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de la 1. 4. naphtylène-diamine 7 sulfo (*Manuf. lyon.*) (B. F. 312353, 3 juill.-30 sept. 1901).

Acétyle $\alpha_1\alpha_2$ naphtylène 1-diamine β_4-sulfo + α-naphtylamine sulfo (Clève) + le même + 2-amino-5-naphtol-7-sulfo. On saponifie l'acétyle par la soude à 5 %.

Le colorant se laisse diazoter sur la fibre, il possède la même solidité à la lumière que les couleurs diaminogènes. Sa nuance est plus pure et est très résistante au lavage.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Préparation de *m.*-toluyde aldéhyde *o.*-sulfonée** (*Soc. Us. Rhône*) (B. F. 311739, 15 juin-30 sept. 1901).

On verse lentement 1 p. *m.*-toluyle aldéhyde dans 10 p. SO^4H^2 à 60 % SO^3, à 0° C.; quand tout est dissout on verse le produit sur la glace. L'acide formé a la propriété de former, avec les amines, des colorants solides aux alcalis.

Fabrication de dérivés de la rhodamine (*Cie Paris*) (B. F. 311815, 15 juin-30 sept. 1901).

On condense les dialcoylamino-oxybenzoylbenzoïques avec les *m*-aminophénols acylés.

Ex. : 114 p. dialcoylamino-oxybenzoylbenzoïque et 2 p. *m*-oxyacétanilide sont chauffées à 135-150° C. avec 30 p. SO^4H^2 à 66° B. On verse sur la glace et filtré. Le produit est peu soluble dans l'eau, la solution alcoolique diluée est rouge-rose avec fluorescence jaune-vert.

ACRIDINE. — **Production de colorants nouveaux de la série des acridines** [*Man. lyon.*] (B. F. 312771, 16 juill.-13 nov. 1901).

27 k. jaune d'acridine sont introduits dans 160 k. HCl, renfermant 7 k. 3 d'acide; on ajoute, à 0°C., 8 k. formaldéhyde à 38 % et 12 k. 100 *m.*-toluylène diamine. On chauffe, à reflux, 36 h. en faisant passer un courant d'air. La solution claire est précipitée par le sel et le chlorure de zinc.

Au lieu de partir des colorants formés, on peut réunir en une seule opération leur formation et la condensation avec la formaldéhyde : la réaction ainsi faite est moins homogène.

ANTHRACÈNE. — **Colorants anthracéniques acides variant du bleu au vert** *Badische* (add. du 3 juin au B. F. 307912).

Les amino-β-méthyl-anthraquinones halogénés condensés avec des bases aromatiques forment des colorants qui, traités à une température modérée par SO^3H^2 monohydraté fournit des derivés monosulfonés, teignant en bleu violacé. En poussant plus loin la sulfonation, on obtient de nouveaux sulfoniques teignant en bleu vert paraissant bleu à la lumière artificielle.

Ex : 10 k. : monochlor. ou brom. amino β-méthyl anthraquinone + *p.*-toluidine + 200 k. SO^3H^2 à 30 % SO^3 et 10 k. ac. borique sont chauffés 2 h. à 100° C. On verse dans l'eau et sale.

Colorant bleu de la série de l'anthracène *Badische* (add. du 10 juil.-12 nov. au B. F. 309503).

On sulfone le bleu du brevet principal avec 29 p. SO^3H^2 à 12 % SO^3 en présence de 5 k. d'acide borique. Après un chauffage de 3 h. à 130°-C., on verse dans l'eau et fait bouillir, le colorant se dépose; on filtre et lave. Réduit par l'hydrosulfite, il forme une cuve qui teint le coton en bleu. Oxydé par l'acide chromique ou azotique, il fournit un produit jaune, soluble dans l'eau et teignant la laine en bleu vert.

INDIGO. — **Dérivés monoacidylés de l'acide indoxylique et de l'indoxyle** *Badische* (B. F. 311562, 8 juin-30 sept. 1901).

2 p. d'indoxylate de sodium (alcalis sur les alcoyl-indoxylique) 4 p. d'eau, 1 p. à 1 p. 5 d'acétique cristallisable et 1 p. anhydride acétique, jusqu'à réaction acide. En agitant à l'abri de l'air, l'acétylindoxylate sodique se sépare. Cristallisé dans une solution saturée d'acétate de sodium, il est en lamelles blanches brillantes. On peut remplacer l'anhydride par le chlorure et opérer avec l'indoxyle ou ses sels.

Composés halogénés de l'indoxyle et de dérivés bromés de l'indoxyle *Badische* (B. F. 311536, 6 juin 1901).

Dans 13 p. indoxyle, 1000 p. d'eau, de la glace et HCl, jusqu'à réaction acide, on ajoute petit à petit 48 p. de brome dans l'eau. On filtre et lave le précipité jaune clair. 10 p. de cet indoxylebromé sont chauffés avec 50 p. pyridine jusqu'à ce que la formation d'indigo n'augmente plus, ou encore chauffer à l'ébullition 10 p. de bromoindoxyle, 50 p. d'alcool et 3 p. d'acétate de sodium.

Composés halogénés de l'indoxyle et dérivés bromés de l'indigo *Badische* (B. F. 311536, 6 juin 1901).

Préparation des dérivés indoxylés au moyen de glycines aromatiques [*Rossler*] (B. F. 312763, du 17 juill.-13 nov. 1901).

Emploi d'amides alcalins comme agents de condensation. Ex. dans 3 p. d'amide de sodium chauffés à 180° C. on ajoute 1 p. phénylglycine sodé.

Extraction de l'indigo Louchocarpus au Dahomey [*Cie Fcse des chemins de fer*] (B. F. 312404, 4 juill.-30 sept. 1901).

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production d'un colorant bleu pour coton** [*Manuf. lyon.*] (add. du 28 mars au B. F. 303524).

On prépare le *p.*-diméthyl-amino-phényl-*p.*-oxy-*m*-tolylamine en chauffant le HCl amino-crésol avec la diméthyl.*p.*-phénylène ou en réduisant le produit de l'oxydation simultanée de la diméthyl. *p.*-phénylène-diamine de l'*o*-crésol. Le produit cristallise dans l'eau en fines aiguilles fusibles à 153-154°C.

Par fusion avec le soufre et les sulfures, il fournit un colorant bleu que l'on purifie.

Fabrication d'une matière colorante noire contenant du soufre [*Kalle*] (B. F. 311517, 5 juin-16 sept. 1901).

L'acétyl-métanilique nitré donne le nitro-acétyl-métanilique lequel chauffé avec des alcalis se transforme en nitro-phénol sulfonique et nitro-résorcine (p. f. 115° C, que l'on peut séparer, mais on peut aussi ne produire que le nitro-phénolsulfo. Ce dernier condensé avec le **1.-2.-4.**-chlorodinitrobenzène fournit un composé qui, par fusion avec le soufre et les sulfures, fournit un colorant noir.

Colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*] Add. du 1er avril-3 juill. 1901 au B. F. 293138).

Remplacement des dérivés dinitrés par le dérivé chlorodinitré. Après fusion avec le soufre et le sulfure, on a un noir à nuances plus bleues et plus vertes que celui du brevet principal.

Production de nouveaux colorants soufrés *Epstein et Rosenthal* (B. F. 311129, 3 juin-14 septembre 1901).

On chauffe, avec du soufre et des sulfures, les dérivés nitrés de la benzidine, les colorants formés teignent le coton du jaune brun au noir brun.

Colorant vert pour coton *Badische* (B. F. 312573, 10 juill.-30 sept. 1901).

On dissout, en agitant, 80 k. sulfure dans 25 k. soufre; et à 150° C (extérieur) on introduit 20 k. *p.*-nitraniline et chauffe 4 h. à 200° C, puis 2 h. à 230° C. La cuite se dissout dans l'eau en vert olive et teint le coton en vert foncé résistant aux oxydants et au lavage.

Colorants bleus teignant le coton sans mordant *Badische* add. du 3 juill. 1901 au B. F. 308557).

Pour produire les bleus, on chauffe quelque temps les indophénolthiosulfo avec du sulfure alcalin, puis on introduit peu à peu les corps dans la solution limpide brune qui contient le leucodérivé du violet méthylène ou de ses analogues. Pour le reste, comme dans le brevet principal.

Les colorants ainsi produits sont transformés en leucodérivés par une réduction énergique; ces leuco peuvent servir à la teinture par le procédé à la cuve d'indigo.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

DIVERS. — **Fabrication de couleurs métalliques variées en utilisant les mat. color. extraites du goudron et d'autres mat. color. organiques** [*Thilmany*] (B. F. 311354, 31 mai-12 sept. 1901).

On mélange le blanc de zinc (lithophone, avec un liant: dextrine, sucre, amidon, gélatine, dissous dans l'eau, et au mélange on ajoute une dissolution de matières colorantes dans l'eau, l'alcool, etc., le tout est ensuite broyé humide et séché. Les couleurs ainsi obtenues servent, pour la peinture à l'huile, l'impression artistique, etc.

Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisage du coton [*Badische*] Add. du B. F. 286961).

Remplacement des alcalis caustiques par des sulfures alcalins.

IMPRESSION. — **Procédé de gravure pour rouleau servant à l'impression de tissus et papiers peints, au gaufrage, l'imprimerie, etc.** [*Dejey*] (add. du 30 avr.-6 août au B. F. 301054).

Procédé pour faire des réserves sur les tissus teints avec des colorants soufrés [*Manuf. lyon.*] (B. F. 311644, 10 juin 1901).

Au lieu de rongeants au chlorate, on imprime des sels métalliques qui forment, avec les colorants soufrés, des laques insolubles.

Ex. : on imprime une réserve de :

200 gr. sulfate de zinc.
200 gr. eau.
250 gr. china-clay.
350 gr. solution de gomme.

Après l'impression, on sèche le tissu, puis on teint en bain froid ou tiède de noir immédiat ou autre colorant analogue.

Pour les effets jaunes, on emploie des sels de plomb.

TEINTURE. — PROCÉDÉS. — **Procédé pour développer les colorants soufrés sur la fibre** [*Soc. ind. chim.*] (B. F. 312596, 11 juill.-30 sept. 1901).

On teint comme d'habitude avec les colorants soufrés, exprime sans rincer et place la marchandise dans un espace où l'on injecte de l'air chaud, humide dans lequel on introduit des corps oxydants; péroxyde d'hydrogène, essence de térébenthine.

Procédé pour la fabrication d'un produit de réduction de l'indigo [*Cie Par.*] (B. F. 312469, 6 juill.-30 sept. 1901).

1 k. pâte d'indigo à 20 % sont délayés dans 600 gr. bisulfite de soude à 36° B., 80 gr. poudre de zinc et 200 gr. d'eau. La pâte devient grise, on y ajoute 5 à 10 l. d'eau et filtre. Le liquide obtenu est stable. Par l'addition d'alcali, il forme cuve.

Pour certains emplois, la teinture de la laine par exemple, ou la présence du zinc nuit on l'élimine en introduisant dans la pâte réduite, HCl à 20° B., diluant et filtrant.

Procédé pour teindre les fibres animales et les tissus mélangés au moyen de colorants sulfurés [*Ind. chim.*] (B. F. 311950, 20 juin-30 sept. 1901).

On remplace dans les bains de teinture, le sulfure de sodium par le sulfure d'ammonium.

TEINTURE. — MACHINES. — **Machine à teindre les rubans de peignage** [*Félix Desurmont*] (B. F. 311755, 7 juin-30 sept. 1901).

Sur la paroi cylindrique, métallique, perforée et ondulée P d'un tambour T, on enroule les rubans de peignage, qu'il s'agit de teindre. Puis on pose sur la charge de rubans ainsi enroulés, des segments, aussi en tôle perforée ondulée S, afin d'empêcher le feutrage du textile, et maintenus en place, soit par des chevilles, soit par des mentonnets à ressort et à charnière M, soit par des verrous à ressort placés sur le côté Wr (fig. 21 et 22).

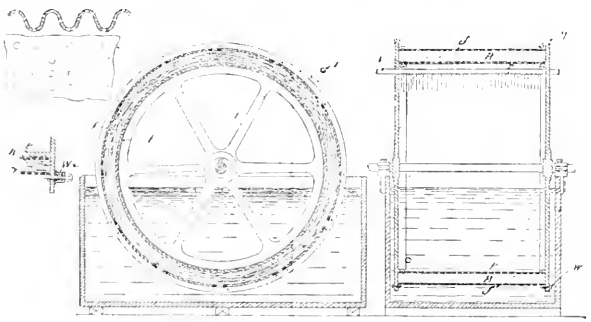


Fig. 21. Fig. 22.

L'appareil ainsi chargé est mis en mouvement dans le bain de teinture. Afin d'imbiber le plus possible la matière à teindre, une pompe prend le liquide dans le bac et le refoule continuellement dans un tuyau percé de trous V qui asperge le tambour en mouvement.

Le liquide a toute facilité pour s'infiltrer dans les fibres et il n'y a aucune crainte de feutrage.

Lavense pour écheveaux *Auguste Weidmann et Édouard Keller* (B. r. 311 240, 28 mai 9 sept. 1901).

Les porte-écheveaux sont disposés symétriquement des deux côtés du plan vertical central de la machine. Les axes des porte-écheveaux sont munis chacun d'une roue conique 17, qui engrène avec une deuxième roue conique 18. Les roues coniques 18 de chaque moitié de la machine sont montées sur un arbre 19, sur lequel est disposé librement un pignon 20, chaque pignon 20 peut être accouplé avec l'arbre 19 correspondant au moyen d'un manchon à dents, dont une moitié peut être débrayée au moyen d'un levier à main 14. Les deux pignons 20 engrènent avec une roue dentée commune 21 qui est montée sur le même axe que la roue de l'engrenage de calandre 22. Le mouvement de la roue 22 est produit par

Fig. 23.

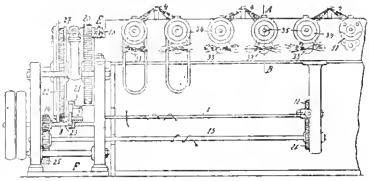


Fig. 25.

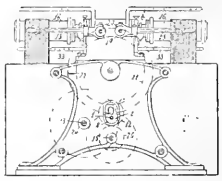


Fig. 26

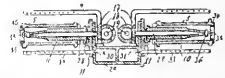


Fig. 24.

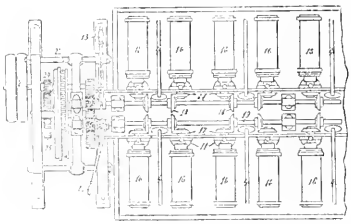


Fig. 28.

Fig. 27.

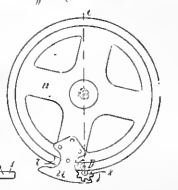


Fig. 23. — Élévation partielle de la machine, certaines parties étant représentées en coupe.
Fig. 24. — Plan de la figure 23.
Fig. 25. — Coupe EF, de la figure 23.
Fig. 26. — Coupe partielle, par la ligne AB, de la figure 23.
Fig. 27. — Engrenage incomplet, à une plus grande échelle.
Fig. 28. — Coupe CD de la figure 23.

un arbre 23 muni d'une goupille fixe et d'une poulie folle, ainsi que d'un pignon 24. Celui-ci engrène avec un pignon 25 qui est monté sur une des extrémités de l'arbre 15. Une deuxième roue dentée 26 est montée sur l'autre extrémité de l'arbre 1. L'extrémité de l'arbre 1, qui est munie de la roue dentée 12, est montée de telle façon que l'arbre 1 peut être déplacé dans un plan vertical. L'autre extrémité de cet arbre 1 est munie d'un pignon 8 qui engrène avec la roue 22. En outre, cette extrémité de l'arbre est munie, d'une part d'un galet 2 qui peut se mouvoir dans la coulisse 3 lorsque l'arbre 1 oscille dans la direction verticale, et, d'autre part, d'un petit galet 14 dans lequel passe l'extrémité de l'arbre 1.

Les porte-écheveaux comprennent une bobine 5, montée sur un arbre 28 par l'intermédiaire d'un disque 34, et d'une douille à bride 9. Celle-ci est montée sur une extrémité conique de l'arbre 28, dont l'autre extrémité est munie de la roue conique 17. L'arbre 28 est lui-même monté dans un moyen 10, qui est relié d'une manière rigide au bâti.

Le bâti 29 comprend dans sa partie inférieure deux chambres, 30, 31, qui s'étendent le long de la machine et qui sont destinées à amener le liquide de lavage aux crépines 4, 33. Les crépines 33 sont disposées une sous chaque porte-écheveau et servent à arroser le côté intérieur des écheveaux tandis que les crépines 4 sont situées au-dessus des porte-écheveaux, une entre deux porte-écheveaux, et servent à arroser le côté extérieur des écheveaux.

Le fonctionnement de l'engrenage de calandre a lieu de la manière connue : la poulie à courroie par l'intermédiaire du mécanisme de transmission disposé entre la poulie et le pignon 8 met en mouvement ce dernier, de façon à le faire tourner toujours dans la même direction. A son tour le pignon 8 fait tourner la roue à goupilles dans l'une ou dans l'autre direction, selon qu'il engrène sur le côté extérieur ou sur le côté intérieur de la roue 22.

En arrivant au point où les dents de la roue à goupilles manquent, le pignon 8 est amené par le petit galet 14 qui se meut sur la pièce conductrice 27, d'un côté de la roue à goupilles sur l'autre côté, par exemple, comme il est indiqué par des lignes pointillées à la figure 5, du côté extérieur en dedans. Lorsque, comme l'indique la figure 5, le pignon se trouve d'abord sur le côté extérieur de la denture de la roue à goupilles et tourne dans la direction indiquée par la flèche, la roue 22 tourne en sens inverse des aiguilles d'une montre, jusqu'à ce que le pignon se trouve amené du côté extérieur sur le côté intérieur de la denture.

Dès ce moment la roue à goupilles tourne dans le sens des aiguilles d'une montre jusqu'à ce que le pignon soit de nouveau arrivé à la fin de la denture, où le mouvement est renversé, c'est-à-dire que le pignon passe du côté intérieur sur le côté extérieur de la denture et que la roue à goupilles tourne de nouveau dans l'autre direction. Le mouvement de la roue à goupilles est transmis à l'arbre 19, et de là aux arbres 28.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÉVRE.

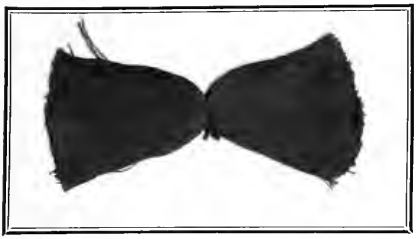
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

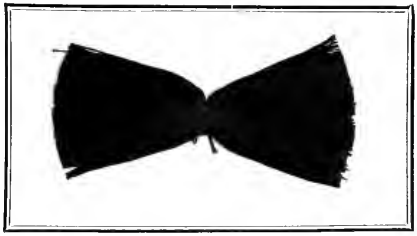
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 61 TOME VI. 1er Janvier 1902.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° I.



N° 1. — **Bleu pur immédiat** (3 0/0).

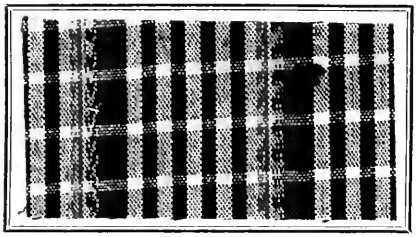


N° 2. — **Bleu pur immédiat** (10 0/0).

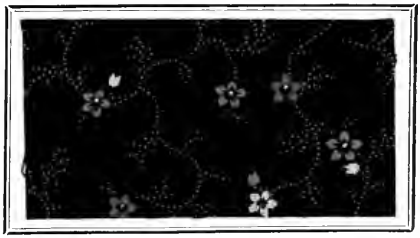
(*Cassella et Manufacture Lyonnaise.*)

N° 3. — **Jaune lumière solide G** sur laine (*Bayer*).

N° 4. — Noir d'aniline enluminé en gris avec le **Noir immédiat.**



N° 5. — Etoffe tissée avec filé teint au **Bleu mélanogène B. Brun thiogène et Rouge turc.**



N° 6. — Rongeage sur indigo avec fond de **Bleu mélanogène.**

Farbwerke v. Meister Lucius et Brüning.)

N° 7. — **Jaune pour papier C P.** (1 0/0).

N° 8. — **Jaune pour papier A R R.** (1 0/0).

(*Cassella et Manufacture Lyonnaise.*)

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 62. — Tome VI — 1er février 1902

ÉTUDES SUR LE MERCERISAGE DES COTONS FILÉS

Par M. Francis BELTZER, ingénieur-chimiste E. I. R.

Les brevets relatifs à la question du mercerisage, sont actuellement si nombreux, qu'il serait bien pénible d'entreprendre de les réunir tous dans un travail d'ensemble.

Je ne veux pas dans cette étude, m'imposer une pareille tâche, ni entrer dans la description des nombreux appareils ou machines, dont également les brevets se sont succédé avec autant de fécondité que de rapidité.

Après avoir simplement résumé les résultats déjà connus, favorables à l'obtention d'un beau brillant, le but que je poursuivrai, et vers lequel tendra cet exposé, sera d'indiquer les conditions diverses, les meilleures à réaliser, dont l'ensemble doit concourir à l'obtention du maximum d'effet similisable, c'est-à-dire se rapprochant sous tous les rapports (aussi bien du brillant que du toucher), *de la fibre soyeuse*. Pour nous faciliter cette étude, nous la diviserons en cinq chapitres suivants :

1° Des cotons filés à employer ;

2° Des opérations préliminaires au mercerisage ;

3° Du liquide mercerisant ;

4° De l'opération du mercerisage ;

5° Des préparations ultérieures au mercerisage.

1° Des cotons filés à employer.

Il existe déjà un certain nombre de faits bien acquis, constatés et connus des praticiens et des intéressés.

Ce sont, en premier lieu, *ceux relatifs* au choix des qualités de coton à employer.

Les cotons jumels, Égypte ou Géorgie, longues soies extra, seront toujours préférés aux cotons Amérique de même numéro de filature et de même torsion ; sinon, au point de vue économique, comme naturellement ; du moins pour l'obtention d'un brillant plus intense, à égalité de traitement.

En effet : les soies ou filaments élémentaires des cotons jumels étant plus homogènes, plus longs et plus fins (le Géorgie, longues soies extra, varie comme longueur, de 35 mm. à 50 mm. et comme diamètre de 0 mm. 006 à 0 mm. 013) leur travail en filature, par leur plus grande facilité d'accouplement, donne une torsion plus parfaite que les filaments relativement courts et plus gros des cotons Amérique (le surate varie comme longueur de 15 à 35 mm. et comme diamètre, de 0 mm. 016 à 0 mm. 028). La torsion de ces derniers est nécessairement plus laborieuse, et malgré tout plus lâche.

Dans le travail du mercerisage, les soies élémentaires des cotons jumels étant bien maintenues résistent mieux à la tension exercée ; leur finesse plus grande apporte également son appoint, en permettant une meilleure transparence, et partant un brillant plus beau.

Les numéros fins, en *fils moulinés* jumels en longues soies sont également préférables aux mêmes *fils retors* pour le rendement en brillant. La torsion des fils, qui se prêterait le mieux au mercerissage et aux effets brillants, ne doit donc pas être trop serrée. Le liquide mercerisant pénétrant de la sorte, bien mieux dans le cœur même de la fibre.

Il faudra, en outre (toujours en vue de l'obtention d'un beau brillant) ; opérer sur des cotons *peignés et gazés*. Les duvets ou filaments élémentaires qui n'ont pas été accouplés, ou imparfaitement par la torsion, lors du travail en filature, étant *peignés et flambés*, le fil mouliné ressort parfaitement cylindrique, avec une surface bien lisse. D'autre part, le mercerisage, comme nous le disions plus haut n'ayant d'action au point de vue du brillant que sur les soies ou éléments tendus ; il n'y a donc pas à craindre dans ce cas, d'actions locales nulles. Les feutrages qui se produiraient infailliblement avec les lessives caustiques agissant sur des sois libres, n'ont plus lieu. Autrement, et dans le cas contraire, celles-ci n'étant reliées au fil

principal que par une extrémité, se recroquevilleraient, ne prendraient pas de brillant et viendraient en partie obstruer la surface lisse, transparente et brillante du fil, ayant subi l'action utile.

Enfin, *l'action du mercerisage est bien plus intense sur les moulinés ou les retors que sur les fils simples*. Dans ce travail, en effet, la tension donnée au fil simple ne peut pas être aussi énergique; car, un certain nombre de filaments élémentaires glisseraient les uns sur les autres pendant l'action de la lessive caustique, et le mercerisage ne portant que sur un nombre bien plus restreint d'éléments tendus, l'effet maximum que l'on cherche à obtenir devient, dans ce cas, bien moindre.

Donc, pour résumer ce passage, et pour obtenir un maximum de brillant; il faut faire choix de cotons filés, *moulinés deux fils jumels* (Géorgie longues soies, de numéros fins en filature, et de fils peignés et gazés (Nos essais ont été faits avec des écheveaux de 1000 m. en mouliné, 2 fils 30, jumel première qualité, peignés et gazés) Voy. les *Échantillons*).

2° Des opérations préliminaires au mercerisage.

Les opérations préliminaires à faire subir aux cotons avant celle du mercerisage proprement dite, telles que lessivages et blanchiment, ont aussi une importance, loin d'être négligeable. On devra s'attacher, pendant ces opérations, à éviter le plus possible le feutrage des filés; par conséquent, éviter les trop longues manutentions ou les drainages sur les barques, soit pour savonnages, ou pour lessivages. L'inconvénient que nous citions plus haut au sujet de l'emploi de fils non gazés, reparaîtrait en partie et le gazage serait en quelque sorte inutile.

Les opérations préliminaires qui donneront les meilleurs résultats, seront naturellement, celles qui débarrasseront les cotons le plus parfaitement, des substances étrangères qui les pénètrent; telles que gommes, résines, corps gras, etc., et laisseront, avec le plus de pureté possible, la cellulose (constituant élémentaire et principal de la fibre). C'est d'ailleurs sur cette cellulose, que l'action des alcalis caustiques se manifeste; qu'ils agissent pour opérer sa transformation intermédiaire en alcali cellulose, et finalement après lavages, en hydrocellulose.

Dans cette action, comme nous le savons, son état physique primitif, opaque; se transforme en un état final transparent.

Par leur action simultanée avec celle mécanique de l'étirage, le canal central des éléments cotonneux, gonflés par les lessives caustiques, a disparu en grande partie; et la fibre, ressort finalement, à l'état de long filament plein, cylindrique et translucide. Alors, la réflexion des rayons lumineux, sur ces surfaces lisses et transparentes, donne l'illusion de fibres soyeuses.

En se plaçant autant que possible dans les conditions sus-énoncées, on devra donc faire subir aux cotons le traitement suivant :

1° Le débouillage se fera dans des autoclaves (cuves à débouillir sous pression), et non sur des barques; pour éviter le plus possible les manutentions qui occasionneraient du feutrage.

2° On devra opérer les lessivages avec des solutions caustiques faibles à 1° ou 2° B. en évitant surtout l'emploi de savons ou de corps gras qui pourraient aussi présenter l'inconvénient précédent. Les lavages devront se faire à l'eau douce ou au moins de faible degré hydrotimétrique; pour éviter le plus possible les précipitations de calcaire sur les fibres. Le blanchiment se fera de préférence au chlorure de soude. Voici comment les filés employés aux essais suivants, ont été traités :

1° Le débouillage a été fait d'une façon énergique dans des autoclaves fermés, à circulation de lessives, sous une pression de 2 k. avec des solutions caustiques à 2° B. provenant des eaux de lavages de mercerisages précédents. Les pantes de coton disposées comme d'habitude, on a fait circuler trois lessives neuves successives, suivies chacunes de lavages en eau douce et tiède; la dernière lessive n'était plus colorée ou du moins relativement peu (jaune ambrée par rapport aux premières qui étaient d'une couleur brune assez foncée).

Le débouillage était donc parfait, et l'extraction des gommes-résines du coton presque complète. Le dernier lavage a été fait jusqu'à ce que les eaux coulent bien claires de l'autoclave, et les cotons décuvés ont été lavés à grande eau à la machine circulaire.

2° Le blanchiment a été fait dans des cuves à chlore à circulation avec deux passages successifs et alternatifs en chlorure de soude à 3 4° B°. et acide sulfurique à 1° B., avec dernier passage final en acide, jusqu'à l'obtention d'un beau blanc. Un grand lavage à la machine, en eau douce et limpide, suivi d'un essorage à fond a terminé ces opérations préliminaires. Dans ces conditions, les cotons n'étaient pas, ou du moins que très peu, feutrés.

3° Du liquide mercerisant.

Le choix du liquide mercerisant peut varier considérablement. Les acides minéraux concentrés et tous les composés ou solutions pouvant transformer les celluloses en hydrocelluloses, peuvent théoriquement servir de base. Si, pour les expériences précédentes, la logique élémentaire nous a presque guidé dans beaucoup de cas, il n'en est plus de même pour ces essais. Les résultats d'expérience seuls permettent d'acquérir à ce sujet, les données et conditions les plus favorables.

On a indiqué, comme nous le citions ci-dessus,

une foule de liquides pouvant servir à cette opération : (l'acide sulfurique de densité assez élevée (45° B.), le chlorure de zinc, etc. etc.). Pour ma part, et après plusieurs essais successifs, il a fallu renoncer à leur emploi; surtout à cause des dangers qu'ils occasionnent; la désagrégation des libres, leur manutention délicate et incommode, le peu de facilité d'organiser des appareils pouvant résister à leur action, et enfin, les résultats moins bons obtenus au point de vue du brillant.

Les lessives de soude ou de potasse caustique, sont encore les liquides, qui, sous tous rapports, donnent les résultats les plus sûrs, ce sont par conséquent les meilleurs, au point de vue pratique.

Essais. — 1° A égalité de degré Baumé, et à la même température, des essais comparatifs, faits simultanément avec des lessives *de potasse et de soude* caustiques, sur des écheveaux semblables, dans les mêmes conditions de temps, de manutention de lavage..., etc., m'ont donné (*dans le cas de la potasse*), des résultats un peu meilleurs sous le rapport du brillant; mais le prix élevé de ces lessives ne pouvant compenser un avantage trop léger, il a fallu pratiquement abandonner cette voie. (Dans le cas du Na^2O^2 il est nécessaire d'opérer à basse température, surtout pour *assurer* une dissolution normale de Na^2O^2.) Un essai de mercerisage à 0° C, avec des solutions de peroxyde de sodium, m'a donné également de bons résultats sous le rapport du brillant. Je pense que cette question mériterait d'être reprise pour arriver à des résultats pratiques suivis.

Quoi qu'il en soit, nous prendrons dans la suite, comme base du liquide mercerisant, des lessives de soude caustique. — 2° M. Léon Lefèvre, dans un article de la *Revue générale des matières colorantes* : « La réfrigération est-elle nécessaire dans le mercerisage du coton », en conclut négativement; je suis heureux, en passant, de pouvoir confirmer ce fait. J'ai été édifié sur ce point par de nombreuses expériences comparatives. Elles pourront, au premier abord, paraître invraisemblables, car, avec les premières descriptions sur le mercerisage et avec l'habitude, l'idée d'une réfrigération des lessives caustiques paraissait s'imposer pour l'obtention d'un beau brillant. A la vérité et comme l'indique l'article sus-énoncé (Voy. le tableau de M. Gardner), on peut merceriser à toute température, *à la condition que l'accroissement de densité ou degré baumé de la lessive caustique, soit fonction directe de l'accroissement de température.* (Laissant la question économique de côté).

Un premier groupe d'essais faits simultanément avec des lessives de soude caustique à 36° B, aux températures de 15° C. et 90° C. sur des écheveaux semblables (moulinés 2 fils 30, jumels, peignés et gazés, débouillis à la lessive caustique, non blanchis), mercerisés à l'état tendu, *dans les mêmes conditions de temps, de manutention, de lavages et acidages finals*, m'ont donné les mêmes résultats sous le rapport du brillant. Les cotons mercerisés à 90° C. paraissaient même bien plus transparents en sortant des lessives, que ceux mercerisés à 15° C. Un second groupe d'essais a été répété (dans des conditions identiques, sur des écheveaux semblables), mais, cette fois en laissant le rétrécissement s'opérer, et étirant jusqu'à leur longueur primitive, après l'action des lessives et pendant les lavages suivant immédiatement. Le résultat final est toujours resté le même dans les deux cas de température. Mais ce deuxième groupe d'opérations a donné comme brillant des résultats supérieurs au premier groupe (nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant) (Voy. les échantillons sur la carte).

L'écheveau passé à la température de 15° C. s'est rétréci plus fortement que celui passé à 90° C. ; mais ce dernier était bien plus transparent et la pénétration de la lessive caustique paraissait atteindre bien plus profondément le cœur du fil.

Donc d'après ces essais, écartant la question de réfrigération des lessives caustiques comme inutile *aux degrés Baumé où ils ont été exécutés*, nous opérerons dans la suite avec une lessive de soude caustique à 36° B. (30 % NaOH) et à la température ordinaire, soit 5° à 20° C.

3° La publication des études de MM. Cross et Bevan, sur la cellulose, et en particulier sur l'alcali cellulose et l'alcali cellulose xanthique, m'ont suggéré l'idée de faire une série d'essais de mercerisage, avec une lessive de soude caustique contenant du sulfure de carbone, maintenu en émulsion dans la liqueur, par une agitation énergique. Le liquide mercerisant était préparé avec une lessive de soude à 36° B. contenant par litre, et en émulsion, 100 c. c. de CS^2. Les opérations ont été faites à la température de 15° C. en deux séries d'expériences comme précédemment : la première en opérant à l'état tendu et la seconde en laissant rétrécir et remenant par étirage pendant les premiers lavages à la longueur primitive. La durée des opérations a varié depuis 2′ jusqu'à 5′. Chacun de ces essais a donné sous le rapport brillant, de très bons résultats, mais malheureusement on se heurte, à des difficultés d'exécution qu'il sera assez difficile de vaincre.

En premier lieu : un gros inconvénient, c'est la *non miscibilité* du sulfure de carbone dans la lessive caustique. Pour opérer dans de bonnes conditions, et pour que la réaction atteigne la presque totalité des filaments élémentaires, il faut avoir recours à une agitation énergique qui maintienne l'émulsion parfaite du CS^2. De plus, la durée de l'action est assez délicate à déterminer : trop courte, le sulfure de carbone n'a pas le temps d'agir assez profondément sur l'al-

cali cellulose; trop longue au contraire, la réaction est trop profonde, et on s'expose à obtenir des dissolutions partielles, dangereuses pour la force dynamométrique de la fibre, ou pour le grain du fil qui disparaît en partie. Enfin, les fibres mercerisées acquièrent une raideur analogue à celle des crins, elles perdent totalement leur souplesse (surtout celles par étirage); et lors du passage en acide, il se précipite sur la fibre une certaine quantité de soufre, qui obstrue en moyenne partie son poli.

Toutes ces difficultés ne sont pas insurmontables; malheureusement, il faut un certain temps pour poursuivre ces études intéressantes, et les rendre pratiques; essayer d'obvier à ces inconvénients, soit par des moyens directs, soit par des moyens détournés. Néanmoins, je reste convaincu que l'obtention d'un brillant maximum peut se résoudre par cette voie.

Cette application pourrait être rendue praticable dans le mercerisage des pièces sur rames merceriseuses : passant d'abord en lessive caustique à 36° B., puis en sulfure de carbone, de façon à former une pellicule mince de viscose à la surface des tissus, lesquels acquerraient ainsi un apprêt rigide pouvant se lustrer et se moirer très facilement, dans les opérations ultérieures du calandrage.

Faute d'essais non poursuivis dans cette voie, nous nous en tiendrons, dans ce qui va suivre, à la solution de soude caustique.

4° De l'opération du mercerisage.

Cette opération, appliquée en vue de l'obtention du brillant, consiste, comme nous l'avons déjà vu, à empêcher par des procédés chimiques ou mécaniques le rétrécissement de la fibre pendant l'action du liquide mercerisant; ou bien, si on laisse le rétrécissement se produire, il faudra ultérieurement, par des moyens mécaniques, reétirer la fibre pour la ramener à sa longueur primitive, et même dépasser sensiblement cette longueur jusqu'à une certaine limite d'élasticité, sans produire de ruptures. On obtient alors le maximum d'effet similisable.

Une combinaison des deux procédés mécaniques précédents donne aussi de bons résultats; elle consiste à opérer à l'état tendu pendant l'action des lessives de soude, et à donner une surtension aux fibres pendant les lavages suivants immédiatement. L'action de cette surtension devra être réglée jusqu'à la limite d'élasticité, toujours sans atteindre la limite de rupture.

Je n'entreprendrai pas ici la description des nombreuses machines brevetées qui effectuent ces opérations mécaniques, je soumettrai simplement aux lecteurs un appareil pouvant obtenir mécaniquement un mercerisage avec surtension. — (ci-joint un plan détaillé de cet appareil).

Nous subdiviserons pour plus de clarté, ce chapitre en les suivants :

1° Mercerisage à l'état libre avec procédés chimiques empêchant le rétrécissement.

2° Mercerisage rétrécissant suivi d'un étirage.

3° Mercerisage à l'état tendu.

4° Mercerisage à l'état tendu, suivi d'une surtension pendant les lavages.

1° On a préconisé, pour empêcher le rétrécissement des cotons dans les lessives caustiques, l'introduction dans celles-ci d'une foule de produits divers, tels que : glycérine, silicate de soude, benzols, pétroles, etc., etc. Si quelques-uns agissent sensiblement dans ce but, leur efficacité en vue de l'obtention du brillant est bien moindre que celle de l'action mécanique. Divers essais effectués à l'aide de ces méthodes ne m'ont jamais donné de bons résultats sous le rapport similisant; il n'y a encore que les effets mécaniques, combinés à l'action du liquide mercerisant qui puissent primer actuellement.

2° D'une façon générale : pour que l'action du liquide mercerisant (lessive de soude caustique à 36° B.) accompagnée simultanément de l'action mécanique, soit complète; pour que l'effet de similisation à obtenir soit maximum, il faut opérer dans les conditions ci-dessous :

Après essorage parfait, on introduit dans la lessive caustique, les écheveaux de coton préparés comme nous l'avons vu plus haut (il faut avoir bien soin de ne pas les laisser sécher pour cette opération, car les parties séchées ne prendraient pas bien la lessive au moment du trempage).

Ils sont lissés suffisamment de temps, et de façon à obtenir un écheveau rétréci, homogénéiforme. Lorsque le rétrécissement obtenu est minimum, que la soude a pénétré bien complètement la fibre, on peut procéder aux lavages, en même temps qu'à l'opération mécanique de l'étirage. On constate facilement à l'aspect uniformément translucide qu'elle acquiert si la fibre est bien pénétrée; on ne doit plus apercevoir de points opaques, ce qui dénoterait justement les parties sèches, auxquelles nous faisions allusion plus haut. Les lavages se font à l'eau douce, et à la température ordinaire; et l'étirage mécanique doit s'opérer simultanément.

La force à développer pour produire ce travail est assez considérable; et quelques machines l'exécutant sont basées sur le principe de la presse hydraulique; elles peuvent par conséquent produire des pressions énormes.

Je soumets ci-dessous les résultats de quelques essais de laboratoire ayant rapport à cette opération.

Premier essai. — Coton employé. — *Echeveau de 1000 mètres, coton Amérique belle qualité, en mouliné 2/14: poids écru 70 gr., longueur écru extérieur, 0 m. 68.* Passé en lessive caustique à 21° B à la température de 12° C. pendant deux minutes, bien exprimé entre deux rouleaux.

Raccourcissement : 0m, 68 — 0, 54 = *0 m. 14.*

Lessive utilisée. — Sur deux litres de liquide mercerisant employé, il y a eu 100 cc. d'absorbé malgré l'exprimage.

Cette absorption représente *50 c.c.* de lessive à 36° B. (à *13 fr. les 100 litres*), par 70 gr. de coton. Soit environ 0 fr. 10 de lessive par k. de coton.

L'étirage de l'écheveau a été exécuté à l'aide d'un levier, suivant le croquis ci-dessous. Pendant cet étirage, l'écheveau était animé d'un mouvement circulaire continu et le lavage était fait simultanément.

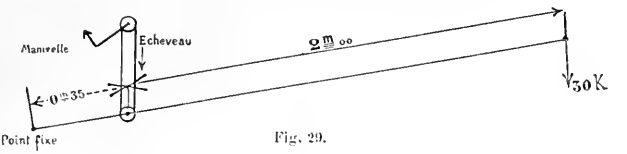


Fig. 29.

D'après le croquis ci-dessus, la force à déployer pour le ramener presque à sa longueur primitive a été calculée d'après la règle des leviers :

Grand bras de levier 2m. » } Rapport des bras
Petit bras de levier 0m.35 } de levier : 5,71.

Puissance à l'extrémité du grand bras. P = 30 kil.

La résistance ou l'effort à produire pour l'opération correspondait donc à $30 \times 5,71 = 171$ k., la longueur finale de l'écheveau était de 0m. 65 (pas de fils rompus, toucher doux après mercerisage).

Deuxième essai. — Exécuté dans les mêmes conditions que le premier essai : la force d'étirage était de :

$$40 \text{ k.} \times 5,71 = 228 \text{ k. } 4.$$

La longueur finale était de 0m.68 (exactement sa longueur primitive) (Pas de fils rompus, toucher un peu plus dur que le précédent, mais brillant plus prononcé).

Troisième essai. — Exécuté avec le même coton, mais dans une lessive caustique à 36° B°, température 12° C, temps 5 minutes. (Raccourcissement 0m. 68 — 0m. 51 = 0m. 17), après avoir exprimé fortement la lessive contenue dans l'écheveau, l'étirage a été exécuté avec une force de :

$$40 \text{ k.} \times 5,71 = 228 \text{ k. } 4.$$

La longueur finale était de *0 m. 68* comme précédemment (pas de fils rompus, toucher semblable au précédent, mais brillant un peu plus prononcé).

Quatrième essai. — Enfin ce dernier essai, a porté comme le troisième, mais avec une action mercerisante plus courte : 2 minutes, avec une force d'étirage plus faible 30 k. $\times 5,71 = 171$ k. (le résultat était semblable au premier essai à part le brillant un peu plus prononcé).

Conclusions. — Comme conclusions de ces essais comparatifs, nous pouvons tirer les suivantes :

1° L'élévation de degré de concentration de la soude, à égalité de température, est favorable à l'action mercerisante (toutes choses égales d'ailleurs et les lessives agissant exactement dans les mêmes conditions dans les deux cas).

2° L'étirage plus prononcé contribue pour une grande part à l'effet de similisation. Ces essais nous donnent également d'une façon assez pratique, les efforts à exercer sur ces numéros de coton, pour les ramener pendant les lavages, à leur longueur primitive.

Le genre d'opération, par étirage, serait certainement le meilleur au point de vue de l'obtention du maximum de brillant. Des essais comparatifs exécutés en mercerisant dans les mêmes conditions de densité, de température et de temps, des écheveaux semblables, les uns à l'état tendu, et les autres par rétrécissement et étirage ultérieur nous ont édifié sur ce point; mais il présente des inconvénients de mise en pratique, lesquels, s'ils n'en ont pas banni l'emploi, l'ont, du moins, empêché de se développer.

Logiquement, la liberté d'action de la lessive caustique sur les filaments élémentaires des fibres est bien plus complète dans le cas de rétrécissement; la pénétration du liquide mercerisant atteint le cœur de ces filaments, et le gonflement atteint également les moindres cellules. Celles-ci sont libres de se mouvoir à volonté sous l'influence de cette action. Les parois spongieuses, gonflées de la sorte, absorbent, il est vrai, une plus grande quantité de lessive, mais la réaction est, par là même, plus complète, puisque le corps réagissant est en plus grande masse. Les parois gonflées, cellulosiques gélatinoïdes, ayant acquis une élasticité passagère, viennent lors de l'étirage, obstruer plus complètement le canal central des filaments en les transformant plus parfaitement comme nous le disons plus haut, en une fibre pleine, présentant les caractères et l'anatomie physique de la fibre soyeuse.

3° Dans le mercerisage à l'état tendu, les cellules sont au contraire serrées les unes contre les autres, elles ne sont pas libres de se mouvoir, et ne peuvent se développer complètement; certaines étant emprisonnées ne peuvent subir qu'une action très minime et le mercerisage ne peut se produire que superficiellement.

Si le procédé par étirage, présente au point de vue du brillant de grands avantages, il n'en est malheureusement pas de même au point de vue de la pratique. Les difficultés en sont très grandes. Pour une production de cotons mercerisés

assez forte, le travail développé serait d'abord considérable, et par suite, le coût très élevé. Les difficultés d'étudier le nombre considérable de limites d'élasticité des divers fils ayant à subir l'action des lessives caustiques, leurs résistances à la rupture, etc... etc., enfin toutes les conditions de résistance intervenant en pareil cas, et lorsqu'il s'agit d'efforts mécaniques

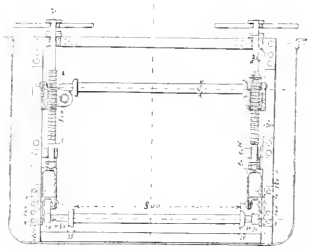


Fig. 30.

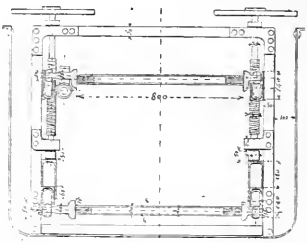


Fig. 31.

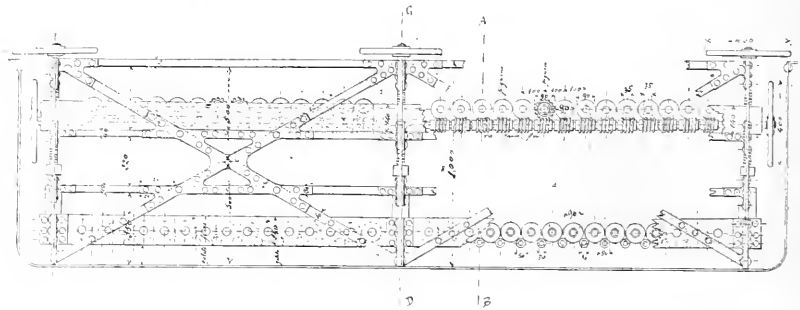


Fig. 32.

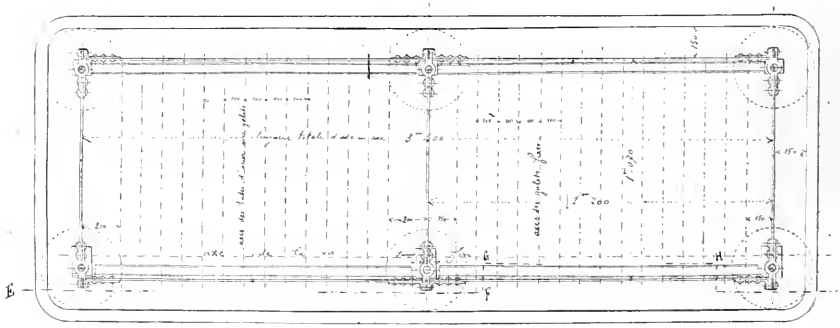


Fig. 33.

Fig. 30 à 33. — Machine à merceriser les écheveaux.

Fig. 30. — Coupe transversale suivant CD.
Fig. 31. — Coupe transversale suivant AB.
Fig. 32. — Coupe longitudinale suivant EFGHK.
Fig. 33. — Vue du plan.

à envisager, en ont restreint l'emploi. Le nombre de fils cassés dans cette opération est, en effet, le gros inconvénient du système. Peut-être, lorsque la question sera plus avancée et mieux étudiée, elle prendra son développement qu'elle comporte, mais actuellement le mercerisage à l'état tendu a prévalu. En effet, une machine stable au contraire, mercerisant sans tension, ne fournit aucun travail pour cette action. Les organes fixes de la machine supportent seuls l'effort de résistance; le chemin parcouru pour l'étirage étant nul, le travail l'est également. Les

pièces du bâti de la machine devront simplement être calculées pour la stabilité et la résistance de l'effort qui s'exerce ainsi passivement. L'inconvénient de la rupture des fils est en outre écarté, puisqu'ils sont tendus simplement à leur longueur normale, existante, sans effort d'étirage. Si le liquide mercerisant ne peut agir aussi profondément, comme nous le disions plus haut, du moins, l'effort mécanique qui se produit ne peut pas provoquer de ruptures des fils.

Ces dernières machines (mercerisant à l'état tendu), sont d'une complication d'organes bien moindres et leur prix est par conséquent moins élevé.

4° Enfin un moyen terme, qui paraîtrait combiner les deux modes d'opération précédents, en obtenant des effets similisables maximum analogues à ceux obtenus par étirage, sans en avoir les inconvénients, serait l'adoption du mercerisage à l'état tendu, suivi d'une surtension pendant les lavages suivant immédiatement l'action des lessives caustiques. Dans ce cas, on peut limiter et conduire plus facilement la surtension, de façon qu'elle ne présente pas les inconvénients de ruptures cités plus haut. On établi t pratiquement, par des expériences successives, la course à donner (par exemple 5 mm., 10 mm. ou 15 mm., suivant les cas, sans atteindre les limites de rupture), et on opère identiquement à l'aide de repères indiqués sur la machine, la même surtension, à chaque passe, de façon à obtenir des effets semblables pour la mise complète.

C'est ce dernier mode d'opération que j'ai adopté dans mes essais; ils m'ont paru donner les résultats pratiques les plus satisfaisants sous tous les rapports, conciliant le maximum de brillant avec les facilités d'exécution.

Remarques. — I. — Il faut surtout, comme précaution à prendre contre la rupture des fils, opérer la surtension du coton mercerisé immédiatement pendant le premier lavage qui suit l'action de la lessive caustique, et pendant que les cotons sont bien abreuvés de liquide.

Les lavages s'opèrent, en général, à l'eau douce ordinaire de degré hydrotimétrique faible; il faut nécessairement éviter l'emploi d'eaux trop chargées en sels calcaires, lesquelles pourraient précipiter de la chaux sur les fibres, et nuire à leur effet soyeux ou à leur toucher. Il faut avoir soin d'opérer complètement ces lavages jusqu'à disparition complète (ou du moins pratiquement), de la soude caustique qui imprègne les fibres. On devra, pendant ces lavages, maintenir constamment la surtension des fibres jusqu'à la fin, et maintenir le mouvement continuel de lissage ; autrement les fibres mal lavées, retenant encore de la soude, pourraient se rétrécir, si on venait à les distendre avant la fin de l'opération; et, dans ces conditions, le brillant s'annihilerait en partie ou par places.

L'opération terminée, dans les meilleures conditions sus-énoncées, on enlève les cotons de la machine (il ne doit pas se produire le plus petit rétrécissement, et le toucher ne doit plus être caustique). On les introduit et on les immerge immédiatement dans une cuve contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique à la température de 50° C. et à 1 2° B. de densité.

On évite de la sorte les rétrécissements qui pourraient encore se produire si on procédait directement à un lavage à l'eau au sortir de la machine à merceriser, et avant leur immersion dans l'eau acidulée. Cette opération est analogue à celle du dérougissage, suivant le débouillage des cotons. Elle peut durer le temps facultatif et nécessaire, à la disparition des taches accidentelles, que les cotons peuvent attraper pendant leur manutention ou pendant les opérations.

II. — Quelques machines à merceriser peuvent également, en opération de mercerisage, donner simultanément aux écheveaux l'opération du

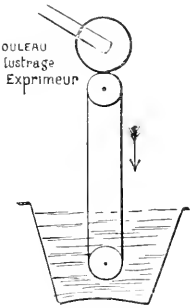


Fig. 34.

lustrage. A cet effet, un cylindre métallique assez lourd, faisant office de rouleau exprimeur pour la lessive de soude en même temps que de lustreur, appuie par son propre poids sur le rouleau supérieur où s'enroule l'écheveau. Celui-ci ainsi comprimé, acquiert en même temps que le mercerisage, un lustrage assez fort venant augmenter l'intensité du brillant de la fibre. Mais, dans ce cas, il y a un inconvénient qui est quelquefois nuisible ; c'est l'écrasement du fil ainsi lustré.

III. — Quelques fibres de coton, ayant subi des opérations préliminaires de débouillage et de blanchiment parfois trop intenses, perdent, lors de l'opération du mercerisage, leur souplesse primitive, elle acquièrent comme nous l'avons vu à l'article précédent « Du liquide mercerisant », (mercerisage dans une émulsion de sulfure de carbone dans la lessive de soude), une dureté analogue à celles des crins. Pour obtenir la production de ce phénomène, il faut également, suivant les cas, le concours d'un étirage énergique avec surtension.

Les fibres qui ont ainsi perdu leur souplesse, dans ce cas spécial, sont généralement d'un

brillant bien plus beau. D'après nos essais, et malgré ce mercerisage intense, cette *dureté de la fibre est passagère*, et sa force dynamométrique n'est pas altérée; des savonnages énergiques suivis successivement de lavages et de passages en acide (eau acidulée) ramènent la souplesse.

Voici les conditions dans lesquels se produit le phénomène.

1° La première est d'obtenir par une série de lessivages et chlorages successifs une fibre cellulosique bien pure et bien blanche. Par son passage en lessive caustique à 36° B., elle se rétrécit plus fortement que les fibres moins décreusées. Les filaments superficiels subissent une sorte de gélatinisation et de dissolution partielle qui les soude à eux-mêmes. Lors de l'étirage ou du surtendage, ces filaments se collent entre eux, et le lavage termine de les fixer. Ce phénomène est analogue en quelque sorte à la parcheminisation du papier filtre, basée sur la formation d'une couche superficielle d'hydrocellulose, soit par un acide ou même par les lessives caustiques concentrées, que l'on fait agir.

Quoiqu'il en soit, le résultat obtenu au point de vue du brillant est le meilleur jusqu'à présent que l'on puisse réaliser. Si l'inconvénient de la perte de souplesse du fil n'était un obstacle passager au point de vue de la mise en pratique, je pense qu'il y aurait également dans cette voie, des progrès importants à accomplir, au point de vue de l'obtention d'un beau brillant.

Au sortir de l'acidage, les fibres sont lavées à grande eau, à la machine ; puis essorées à fond pour subir les opérations et préparations ultérieures à celles du mercerisage, soit blanchiment ou teinture suivant qu'elles doivent être livrées sous l'un de ces deux états.

Si on devait livrer les fils mercerisés en écru, il y aurait avantage (*toujours au point de vue brillant*) d'effectuer les opérations dans le sens que nous avons indiqué plus haut, et donner finalement une teinte écru avec une matière colorante (diamine appropriée) (le mercerisage sur écru directement étant bien moins beau).

5° Des préparations ultérieures au mercerisage.

Elles consistent à donner à la fibre mercerisée, le fini, le toucher, et rehausser, autant que possible, leur éclat et leur brillant, de façon à se rapprocher le plus de la fibre de soie. Les conditions à réaliser dans ce finissage dépendent de certaines considérations.

1° *Teinture.* — Pour les fibres à teindre; il faudra non seulement faire choix de matières colorantes ne pouvant atténuer le brillant; mais, au contraire, faire un triage judicieux parmi celles qui pourraient encore l'exalter.

Les matières colorantes sur mordants, devront surtout être écartées, les mordants en général, obstruant la transparence. Le choix se trouve donc restreint parmi les colorants substantifs pour fibres végétales.

De ces colorants, ceux possédant la plus grande solubilité paraissent les meilleurs. En effet, leur miscibilité avec la fibre est plus complète; leur état moléculaire étant plus divisé, ils n'obstruent aucunement la transparence (une des conditions essentielles pour la conservation du brillant). De plus, l'affinité de la fibre mercerisée pour ces colorants, étant, en général, fonction inverse de leur solubilité, dans le bain de teinture (cette affinité exultée par le mercerisage, est, comme chacun le sait, bien plus considérable que celle des fibres non mercerisées); la réalisation des nuances pâles est plus facile, l'unisson de la teinte à obtenir est meilleur; et les plaquages qui se produisent si souvent sur ces cotons par suite de cette exultation d'affinité, sont moins fréquents.

D'après ce qui précède, il faudra aussi produire le moins possible de teintes foncées, ce serait au détriment du brillant. Le trop grand nombre de molécules de matières colorantes opaques, incorporées à la fibre peuvent annihiler en grande partie sa translucidité. Parmi les colorants diamines concourant favorablement; un certain nombre possèdent également un brillant propre; leur choix en sera d'autant préférable. Citons en passant : les géranines brillantes, les écarlates diamines, les roses diamines, les bleus dianiles, la chlorophénine, le jaune d'or diamine, les violets d'oxamine, le bleu brillant diamine G, les benzos écarlates solides, les benzos rhodulines, etc., etc.

L'opération de la teinture devra, autant que possible, s'exécuter avec une eau douce; bien limpide, distillée si possible. Elle devra se faire sur bain de savon d'huile d'olive, d'autant plus alcalin que l'unisson à réaliser sera plus difficile. L'alcalinité du bain est, en effet, favorable à la dissolution du colorant et l'empêche de se précipiter trop vivement sur la fibre. Pour les nuances claires, l'unisson sera, dans ces conditions, facile à réaliser. Si on doit ajouter du sulfate de soude au bain de teinture pour faire monter la nuance; on devra le faire avec précaution et par très petites quantités à la fois, de façon à ne pas précipiter trop vivement le colorant. En un mot, dans cette opération ; il faut manœuvrer de façon à éviter le plus possible la rapidité de la teinture ; plus la nuance est longue à monter, mieux elle est unie, c'est la condition que l'on ne doit pas perdre de vue pour obtenir un bon résultat.

On a pour la teinture des cotons mercerisés préconisé une foule de bains; les uns contenant une émulsion d'huile d'olive tournante pour rouge turc, d'autres des sulforicinates, etc., etc. D'après plusieurs essais exécutés avec ces données, la conclusion à tirer est : La teinture exécutée simplement sur bain de savon d'huile d'olive comme il est décrit précédemment, est encore celle ayant donné les meilleurs résul-

tats. Les cotons une fois teints, sont lavés à grande eau.

2° *Avivage et toucher.* — On procède à l'avivage avec une solution étendue d'un acide minéral ou organique, non susceptible d'altérer la fibre par séchage; ni altérer la nuance. Exemple : les acides acétique, tartrique, lactique, borique, etc., etc. Ces acides ont également pour but, outre l'avivage, de donner à la fibre une fois sèche, un certain toucher craquant, analogue en tous points au toucher de la soie, lequel d'ailleurs est obtenu par un procédé semblable. Pour obtenir une grande intensité de toucher craquant, il est nécessaire d'opérer des lavages, moins parfaits sur le bain savonneux de teinture. Après l'essorage des cotons, si une certaine quantité de solution savonneuse reste incorporée dans les fibres, celles-ci donnent par leur passage en acide tartrique, par exemple, et après séchage, un toucher craquant bien, plus accentué que si l'élimination du savon avait été complète. Cette opération a d'un autre côté le grave inconvénient de feutrer passablement les fibres, surtout si on emploie l'acide acétique comme moyen d'avivage. Celles-ci ressortent après cette opération avec une surface duveteuse très accentuée et occasionnée surtout par la décomposition du savon par l'acide et la précipitation d'une quantité correspondante de matière huileuse qui encrasse les soies élémentaires des fibres, et les force à se détacher insensiblement du cordon principal. C'est également pour cette cause, qu'il faut éviter comme nous le disions plus haut, l'abus d'un emploi de solution savonneuse dans les opérations préliminaires de débouillage en vue du mercerisage.

Ce feutrage est une des plus grandes causes venant combattre les effets de similisation. Une fibre parfaitement travaillée, dans des conditions les meilleures, peut, avec cet inconvénient, rendre des effets presque nuls. Aussi dans la suite de mes opérations et de mes essais, me suis-je attaché le plus possible à éviter ces fâcheux incidents.

3° *Adoucissage de la fibre et brillantage par gazage final.* — Dans cet ordre d'idées, j'ai imaginé pour y remédier et pour donner un fini soyeux à la fibre, de terminer les opérations du similisage par un gazage ou flambage final qui enlève tout le duveteux, et laisse la fibre avec une surface absolument polie, cylindrique et nette. Cette opération, est en quelque sorte analogue à l'essuyage d'une glace qui serait couverte de poussière; la poussière est le duvet occasionné par le feutrage, sur le poli glacé de la fibre cylindrique. Le flambage de ce duvet laisse le poli intact, et la réflexion des rayons lumineux s'opère avec plus d'intensité. Les résultats d'expérience que j'ai acquis dans cette opération sont absolument convaincants, et il est très facile de s'en convaincre soi-même.

Pour avoir des résultats indiscutables, je conseille de faire cette opération sur des fils moulinés, plutôt que sur des cablés; ces derniers en effet sont moins faciles à feutrer, et il est nécessaire de se placer dans les conditions d'expérience les plus avantageuses pour la comparaison entre un fil non flambé et un fil flambé après mercerisage. Le gazage final modifie légèrement la nuance des cotons teints, mais l'effet de brillant obtenu est tellement intense comparativement à celui non gazé, que l'inconvénient cité ci-dessus peut parfaitement passer dans beaucoup de cas d'échantillonnage. On devra alors fournir un échantillon gazé pour l'adoption des nuances, et il sera facile d'arriver aux teintes demandées. Cette opération fait perdre momentanément le toucher craquant de la soie donné par l'acide tartrique, mais celui-ci revient facilement par exposition des écheveaux à la sécherie, après leur gazage.

On peut employer, pour ce genre d'opération, les diverses machines à flamber existantes; ce sont d'ailleurs les mêmes que celles qui servent au gazage des filés écrus. Cette opération nécessite, d'après ces machines, une mise en bobines et un dévidage; elle revient environ à 0 fr. 15 ou 0 fr. 20 le kilogramme, mais elle vaut la peine d'être exécutée, et l'augmentation de brillant compense bien une augmentation de prix aussi minime.

En résumé, voici la suite des opérations à effectuer pour obtenir le maximum de brillant sur les cotons filés :

1° Opérer sur des fils moulinés jumels. Égypte ou Georgie longues soies extra de numéros fins en filature. Exemple : mouliné 2/32.

2° Débouillissage et blanchiment à fond.

3° Mercerisage à l'état tendu dans une solution de soude caustique à la température ordinaire et à 35° B. densité, soit (30 % NaOH).

4° Opérer avec surtension, variant de 5 mm. à 15 mm. au delà de la longueur primitive, pendant les lavages suivant immédiatement le mercerisage.

5° Teindre dans une eau distillée sur bain de savon de Marseille, première qualité, avec des diamines brillantes.

6° Passer en acide tartrique; sécher fortement, puis passer à la machine à gazer et étendre finalement les cotons dans une sécherie bien chaude, pour qu'ils reprennent leur toucher craquant.

Le toucher des cotons gazés est bien plus souple, bien plus doux et bien plus soyeux que celui des cotons non flambés.

Je termine ici cette étude, heureux, si, par quelques considérations, j'ai pu intéresser le lecteur, et si celui-ci peut tirer quelque profit, si léger puisse-t-il être.

Francis Beltzer.

Les échantillons de coton mercerisé qui accompagnent l'article précédent ont été faits en laissant rétrécir puis étirant à la longueur primitive pendant les lavages. L'un a été fait à froid à la *température de 15° C.* avec de la soude ayant une densité de 36° B. (30 % NaOH). L'autre a été fait à chaud à la *température de 90° C.* avec la même soude de densité 36° B. (30 % NaOH).

REMARQUES SUR LE MERCERISAGE

Monsieur le Directeur.

Veuillez me permettre quelques remarques que me suggère votre article sur le mercerisage des fils en écheveaux paru dans le numéro de janvier 1901.

Pourquoi le mercerisage ne donne-t-il de bons résultats que sur le fil retors et tous les essais sur fil simple n'ont-ils donné qu'un brillant très médiocre par la méthode habituelle ?

Un fil simple est fait avec une mèche de fibres à peu près parallèles tordues en un cylindre. Les fibres se présentent donc dans le

Fig. 35.

fil sous forme d'hélices dont l'inclinaison sur l'axe du fil varie suivant la nature du coton et le genre de fil.

Il y a deux genres principaux de fils simples la chaine et la trame.

Dans la trame, la cohésion des fibres entre elles, due à la torsion, est inférieure à la résistance de rupture de ces fibres elles-mêmes. C'est-à-dire que, par une traction lente et progressive le fil de trame doit se séparer par glissement des fibres sans rupture des fibres elles-mêmes.

Dans la chaine, par contre, la cohésion, la résistance au glissement des fibres entre elles est supérieure à la résistance de la fibre elle-même, et par tension excessive le fil se rompra net avec craquement par rupture de la fibre et sans glissement.

Remarquons en passant que ce degré de cohésion obtenu, on n'augmente pas la résistance de rupture d'un fil en augmentant la torsion. La seconde cause qui influe sur la torsion d'un fil est la nature du coton, la longueur moyenne de la fibre. Ainsi un fil de jumel sera moins tordu qu'un fil de même numéro en Louisiane qui lui-même est moins tordu qu'un fil de coton d'Inde. L'angle θ pour lequel la résistance au glissement est égale à la résistance de rup-

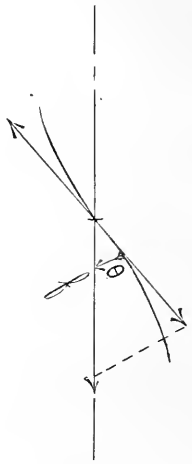


Fig. 36.

ture est inversement proportionnel à la longueur de la fibre.

Cet angle d'équilibre entre la rupture et le glissement est constant pour une même sorte de coton, le nombre de tours à donner à la chaine dans ses divers numéros variera donc comme le diamètre de ces fils, ou le carré du numéro.

Par contre, si l'on prend deux fils et qu'on les torde ensemble en sens inverse de la torsion primitive, on fait ce que l'on nomme un fil retors. Dans ce retors toutes les fibres de coton qui se trouvent sur la surface visible sont parallèles à l'axe du retors.

Dans le mercerisage, la soude caustique cherche à rétracter le coton, c'est là un effet chimique, c'est donc qu'il se produit dans n'importe quelle direction, cherche à raccourcir chaque fibre dans la position où elle se retrouve.

Pour s'opposer à ce retard, nous tendons mécaniquement le fil suivant son axe; θ étant l'angle que forme la fibre considérée avec l'axe, la force que nous pouvons opposer à l'action chimique de la soude est :

$$f. \cos. \theta$$

Lorsque θ augmente, cos. θ diminue. Pour

une fibre perpendiculaire à l'axe l'effet est nul quelle que soit la tension opérée sur le fil. L'effet

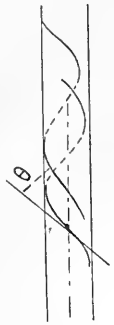


Fig. 37.

est maximum quand les fibres sont parallèles à l'axe — et $\cos\theta = 1$.

Nous en déduisons donc :

Qu'un fil de chaîne simple se mercerisera mal, n'aura jamais qu'un brillant médiocre ; plus il sera tordu, plus mal il rendra.

La trame simple devrait rendre mieux que la chaîne, surtout la trame floche, mais si la torsion est moindre, la cohésion des fibres entre elles devient inférieure à l'effort de rétraction dû à la soude caustique, il y a alors glissement des fibres les unes par rapport aux autres et pas de brillant. Par contre la trame, quand elle n'est pas libre dans une grande longueur et emprisonnée entre des fils de chaîne, comme dans un tissu qui est mercerisé en pièce, la trame prend un beau brillant supérieur à celui de la chaîne, quoique la chaîne soit généralement faite d'un meilleur coton que la trame. Un fil de coton courte-soie se mercerisera moins bien qu'un fil à longue soie, parce qu'il a besoin de plus de torsion. En outre certaines sortes de cotons, comme le jumel, plus brillants par leur nature, plus ronds de fibre sont plus aptes à donner un brillant soyeux, surtout, quand, par le peignage, toutes les fibres ont été bien parallélisées et toutes les fibres courtes, maladives, malvenues, ont été enlevées.

Mais un fil retors à deux brins, lorsque le retordage aura été fait de telle façon que les fibres extérieures de chaque toron soient, par l'effet du retordage, amenées à être parallèles à l'axe, prendra un brillant maximum. Car toutes les fibres visibles seront celles sur lesquelles la tension de l'écheveau aura directement agi, qui auront été maintenues bien à longueur. Dans un fil retors ce sont les fibres extérieures qui sont le mieux mercerisées, celles de l'intérieur ont une position oblique et se mercerisent moins bien. Dans un fil simple au contraire, les fibres intérieures sont plus brillantes que celles de l'extérieur, car leur inclinaison sur l'axe augmente de l'extérieur à l'intérieur, mais les fibres extérieures sont seules visibles.

Il faut aussi pour un bon mercerisage ne pas omettre de gazer bien à fond, car le duvet du fil, composé de toutes les extrémités de fibres qui ressortent de la masse se rétractent d'une façon absolument libre pendant le passage en soude. A moins qu'on ne les ait brûlées par l'opération du gazage. Elles forment alors autour du fil une sorte de gaine opaque qui nuit énormément à l'éclat soyeux.

Il serait cependant extrêmement utile de pouvoir se procurer des fils simples et de la trame très floche, car, dès que le numéro devient un peu fin, le prix du retors mercerisé rend l'article hors de prix et, d'autre part, certaines industries comme la bonneterie, par exemple, exigent des fils extrêmement floches.

J'ai breveté un procédé permettant d'y arriver. Il consiste à prendre le coton à l'état de mèche de banc-à-broches, matière essentiellement peu cohérente, puis à tordre cette mèche jusqu'à ce que la cohésion des fibres soit suffisante pour résister à l'effort de tension.

Je mercerise alors cette sorte de grosse ficelle par les procédés habituels, sans même la gazer puis je détords au point initial et continue les opérations de la filature au point où elle son été interrompues. J'ai pu obtenir ainsi des filés de trame parfaitement réguliers ne le cédant en rien au retors comme éclat et se filant bien jusqu'au n° 100.

Le duvet qui se rétracte à la surface du cordon se mélange dans la masse et ne représente qu'une fraction infime. Les fibres de l'intérieur qui sont les mieux mercerisées reviennent à l'extérieur par les opérations de filature, et l'on obtient ainsi des fils simples floches ayant un brillant aussi beau que le retors.

Paul Bourgart, ingénieur.

Remiremont (Vosges), 2 janvier 1902.

OBSERVATIONS SUR LES DEUX NOTES PRÉCÉDENTES

Je suis très heureux qu'une observation faite au cours d'une visite chez un industriel m'ait suggéré l'idée de publier quelques réflexions sur l'inutilité de la réfrigération dans l'opération du mercerisage du coton. Je m'appuyais sur les documents existants et sur l'expérience d'industriels ayant une grande expérience en mercerisage. Et voilà que cette publication amène d'abord une réponse de M. Kurz que j'ai dû réfuter, mais qui nous a fait connaître quelques pratiques industrielles, et ensuite les deux importantes études qui précèdent et qui feront sensation dans le monde industriel.

L'observation de M. Beltzer sur la possibilité

de merceriser le coton dans la soude à 36° B et *chauffée jusqu'à* 100° C. est du plus haut intérêt. Non seulement le coton conserve toute sa résistance, mais son éclat est égal sinon légèrement supérieur à celui mercerisé à 15° C. La seule précaution à prendre, dans cette opération, est de maintenir constamment le coton immergé, afin d'éviter l'action de l'air.

J'ai suivi, comme on le pense, avec beaucoup d'intérêt les expériences de M. Beltzer qui ont été exécutées dans l'usine de M. David, teinturier, à Arcueil, près Paris — en passant je remercierai cet industriel de son amabilité et de la complaisance avec laquelle il a mis son établissement à notre disposition — et j'ai été stupéfait du résultat. Les témoins qui assistaient aux expériences n'ont pas été moins surpris et il y avait de quoi.

Nos lecteurs pourront se rendre compte, par l'examen de nos deux échantillons, de l'identité de leur éclat. En écheveaux il était impossible de distinguer l'un de l'autre, et même, certaines personnes à qui ils étaient soumis, ont désigné l'échantillon mercerisé à chaud, comme étant le plus brillant.

Je ne sais pas si la pratique tirera un avantage ou un profit de ce nouveau mode de mercerisage, l'auteur lui-même ne le croit pas, mais comme démonstration de l'inutilité de la réfrigération dans le mercerisage, le procédé est parfait, irréfutable et péremptoire.

L'autre observation de M. Beltzer a un grand intérêt pratique, c'est l'utilité de gazer les fils mercerisés si l'on veut obtenir le maximum de brillant. La note de M. Bourcart, absolument indépendante du travail de M. Beltzer, confirme l'importance de cette opération pour obtenir des mercerisés de bel éclat. De plus cette note explique comment et pourquoi certains cotons, par le mercerisage, prennent du brillant et d'autres pas. Cette démonstration est la confirmation des idées que j'ai exprimées ici à plusieurs reprises.

M. Bourcart propose un moyen ingénieux pour éviter l'emploi des fils retors et l'opération du gazage; nous avons publié, lors de leur apparition (*R.G.M.C.*) les brevets protégeant ce procédé. Je n'ai pas eu l'occasion d'apprécier les résultats pratiques ainsi obtenus, je ne puis donc rien dire à ce sujet.

Quoiqu'il en soit, j'estime très heureux pour l'industrie, cet échange d'idées et de vues dont il peut sortir des résultats pratiques très intéressants.

LÉON LEFÈVRE.

ESSAIS POUR AUGMENTER LA SOLIDITÉ A LA LUMIÈRE DES MATIÈRES COLORANTES POUR COTON

Par M. P. KRAIS (1).

Lorsque, il y a deux ans à peu près, l'emploi du coton mercerisé devint rapidement général, soit d'une façon indépendante, soit pour remplacer la soie et le mohair dans la fabrication de tissus pour meubles, rideaux et vêtements, on rencontra un obstacle fort désagréable qui résidait, en ce fait, que les nuances claires et brillantes qu'on demandait le plus étaient fort peu solides à la lumière.

Pour obvier à cet inconvénient je fus chargé, par mon chef M. H. E. Aykroyd, de faire une série de tentatives pour augmenter la solidité à la lumière des matières colorantes sur la fibre de coton. Quelques-uns des résultats que nous avons obtenus ont été brevetés (D. R. P. 121504, kl. 8 i, B. F. 295190 du 12 décembre 1899, *R. G. M. C.* 1900, p. 318, brevet américain 657849, 1899; brevet autrichien 5194 du 24 juillet 1901), mais j'ai pensé qu'il serait intéressant d'examiner les résultats de nos essais à un point de vue plus scientifique et sur une plus vaste échelle.

Comme la littérature n'offre que fort peu d'ouvrages et encore des choses bien vagues en ce qui concerne la nature de l'action exercée par la lumière sur les matières colorantes fixées sur la fibre, il s'agissait de trouver, en tâtonnant la bonne voie. Nous avons commencé par imprégner la fibre teinte de divers sels, en partant de l'idée que l'effet destructeur de la lumière doit être attribué d'une part à la réduction, d'autre part à l'oxydation de la matière colorante en question. A cet effet, nous avons employé des solutions à 10 0/0 de presque tous les sels qui se trouvent dans le commerce, en tant qu'ils n'influencent pas la nuance de la teinture, soit en altérant la matière colorante, soit par leurs propres couleurs.

Avec ces solutions on a fait subir un traitement ultérieur aux représentants des matières colorantes directes, basiques, les moins solides à la lumière et par des centaines d'expositions à la lumière, nous avons obtenu les résultats généraux suivants :

1° Il n'y a pas de différence dans la solidité à la lumière pour la même matière colorante, suivant qu'elle est teinte sur coton mercerisé ou coton non mercerisé. On a souvent prétendu

(1) Essais exécutés au laboratoire de la teinturerie de William Aykroyd & Sons Ltd Bradfort, et publiés par *Zeit. für farben und Textil chem.*, **1**, p. 22.

que les teintures sur marchandise mercerisée étaient plus solides à la lumière que des teintures de même intensité sur coton ordinaire, mais comme on voit il n'en est rien.

2° Aucune des solutions salines essayées n'a eu une influence quelconque sur les matières colorantes basiques, peu solides à la lumière.

3° Les solutions de thiosulfate de soude, des sulfates de cuivre, de nickel ou de cobalt ont eu une action favorable, sur la solidité à la lumière d'une série de matières colorantes directes.

Les sulfates de cuivre de nickel et de cobalt modifient un peu la nuance, mais un mélange de quantités moléculaires de sels de nickel et de cobalt, mélange qui est presque incolore, n'a aucune influence, même sur les nuances les plus délicates. Le thiosulfate incolore se comporte de même.

4° Des teintures sur laine, imprégnées des combinaisons indiquées ci-dessus n'ont montré aucun changement dans la solidité à la lumière.

5° Les matières colorantes qui se prêtent surtout à l'action des sels sont les bleus diamine et benzo bleus, benzo verts et vert diamine, benzo violet et violet diamine, benzo azurine, rosazurine, noir direct et orange direct. L'imprégnation n'a que peu d'effet sur les benzo et delta purpurines. Il est bizarre que nous n'ayons trouvé aucun jaune qui eût été influencé par la présence d'un sel.

Il faut remarquer que le traitement par le sulfate de cuivre diffère dans le principe même, de la méthode de traitement ultérieur recommandée dans certains brevets des Farbenfabrikenvormals F. Bayer, C°. D'après ces brevets on fait bouillir dans une solution de sulfate de cuivre et on lave ensuite; on obtient ainsi une combinaison cuivrée de la matière colorante sur la fibre, et des teintures, par exemple celle de benzoazurine G, changent de nuance, en devenant plus solides à la lumière. Dans notre cas, au contraire, il s'agit simplement d'une imprégnation à froid qui ne doit pas altérer la matière colorante.

Il est facile d'expliquer l'effet du thiosulfate, dont les propriétés d'antichlore s'opposent aux effets d'oxydation chimique ou actinique de la lumière, mais l'effet des sels de cuivre, de cobalt et de nickel paraît incompréhensible. Jusqu'ici on n'a pu établir s'il se forme à froid des sels métalliques des matières colorantes sur la fibre qui résisteraient comme tels, mieux à la lumière, ou si un autre effet chimique a lieu — la présence de ces sels métalliques pourrait, par exemple, empêcher la formation de traces d'ozone. En tout cas, il est certain que l'influence favorable de ces sels persiste, en général, aussi longtemps que celui du thiosulfate.

On peut en conclure que la décoloration des matières colorantes, sur lesquelles le thiosulfate exerce une influence favorable, a pour cause unique l'oxydation.

En imprégnant avec une solution de ferrocyanure de potassium, nous avons découvert une manière indirecte d'améliorer un peu la solidité à la lumière des teintures faites au moyen des colorants basiques très peu solides: vert malachite, méthylviolet et bleu victoria ou les mélanges de ces trois couleurs.

Le méthylviolet se transforme en un rouge sale et le vert malachite en jaune sale. Mais en même temps l'influence de la lumière transforme en bleu de Prusse le ferrocyanure de potassium sur la fibre et celui-ci combiné avec la nuance fanée fournit, sinon exactement la couleur primitive, tout au moins une teinte ayant le caractère de la nuance.

Toutes ces méthodes ont cependant le grand désavantage que les préservatifs appliqués sur la fibre peuvent être enlevés par un simple lavage avec de l'eau. Par conséquent, il ne faut exposer la marchandise imprégnée ni à la pluie, ni au lavage, ni à un apprêt humide, ni à un traitement ultérieur. On ne peut donc employer la méthode que si les marchandises telles que des étoffes pour meubles ou rideaux sont travaillées à sec et qu'elles ne sont exposées à aucune humidité.

Avant de terminer, je veux encore mentionner une observation intéressante. En exposant à la lumière deux teintures d'érica B, l'une claire et l'autre intense, et deux teintures analogues de safranine, ce dernier naturellement sur coton tanné, j'ai constaté que la teinture claire d'érica est très solide à la lumière, tandis que la teinture foncée ne l'est point. Par contre, la safranine claire se fane rapidement, la nuance foncée semble persister longtemps sans changement. On pourrait expliquer cela, en présumant que dans le safranine la destruction de la matière colorante a lieu graduellement, par exemple, de telle façon que chaque heure de lumière solaire détruise une certaine quantité de matière colorante, tandis que dans l'érica la nuance de toute la matière colorante se trouve rapidement altérée et change en bleu rougeâtre tirant sur le gris. Cela se voit naturellement mieux sur la nuance foncée que sur la claire.

NOUVELLES COULEURS

INDANTHRÈNE X ET S *Badische*.

(Échantillons nos 11 et 12.)

Les propriétés particulières et intéressantes de ce nouveau colorant méritent une attention particulière. Il est indiqué comme une couleur d'anthracène et, en effet, nous croyons qu'il s'obtient par l'action de la potasse caustique, à 250° C., sur la β-aminoanthraquinone (B. F. *R. G. M. C.*, 1901, 5, p. 274, et add. du 10 juill., *R. G. M. C.*, 1902, 6, p. 22).

Son application repose sur cette propriété particulière qu'en présence d'un alcali et d'un réducteur il forme une espèce de cuve dans laquelle il suffit de plonger le coton : la fixation est directe et n'effectue aucun déverdissage, comme cela a lieu pour l'indigo.

Le bleu obtenu est très résistant à la lumière, à la lessive, aux acides. Son prix assez élevé en restreindra l'emploi à certains cas particuliers, comme les fils à broder, le linge de table et de toilette, chemises, etc., bref, là où il est nécessaire d'avoir une couleur solide à la lumière et au lessivage.

Notre collaborateur, M. Émile Blondel, a bien voulu essayer cette couleur, au point de vue de la teinture des écheveaux.

ÉTUDE SUR L'INDANTHRÈNE

Par M. Émile BLONDEL.

La *Badische Anilin et Soda Fabrik*, qui exploite en France à Neuville-sur-Saône les brevets de la maison de Ludwigshafen, vient de présenter une matière colorante qui a fait son apparition en Allemagne depuis quelques mois déjà : l'*Indanthrène*, qui fournit deux marques, X. et S., production en pâte à 20 %.

Ce nouveau bleu est offert sous la rubrique *couleur d'alizarine sur coton*.

Nous n'insisterons pas autrement sur sa constitution que pour dire que la dénomination autant que ses qualités semblent la rattacher à l'indigo et au bleu d'anthracène.

Ce nouveau bleu présente au point de vue de l'emploi quelques caractères nouveaux qu'il est intéressant de retenir.

Il est soluble dans la soude caustique diluée additionnée d'hydrosulfite de soude et maintenue à une température de 60°.

L'agent réducteur indispensable pour amener la solubilité n'affecte en rien la coloration, l'action oxydante de l'air provoque la précipitation à l'état solide sur la fibre sans modifier sensiblement la nuance qu'il est aisé de suivre.

L'affinité de l'indanthrène pour la cellulose est telle que cette dernière épuise à peu près complètement les bains de teinture dans les tons clairs et moyens et qu'il est aisé d'obtenir en un seul bain des couleurs foncées.

Il est nécessaire pour obtenir des teintes unies, d'opérer sur des cotons décreusés à fond. Il est même préférable de les blanchir. Et, ce soin se justifie d'autant plus, que l'indanthrène est surtout remarquable par la vivacité qui égale presque celle des couleurs du triphénylméthane.

Sous entrer dans les considérations de rendement et de taux de revient, pour une matière colorante qui est encore à ses débuts, il est incontestable que sa grande résistance au savon, aux acides et à l'air, son brillant éclat et d'autres qualités encore, assurent un avenir plein de promesse à cette nouvelle matière colorante.

Les conditions toutes nouvelles dans lesquelles s'effectue la teinture se trouvent en heureuse harmonie avec les moyens mécaniques propres à assurer un maximun de production avec un minimun d'encombrement.

Et enfin le nouveau bleu a, sur l'indigo, le grand avantage de ne pas baver au frottement et de supporter, sans s'affaiblir, les lavages ou les savonnages les plus énergiques.

Par contre le chlore et tous les oxydants, acide chromique, chlorique, le permanganate font virer l'indanthrène du bleu au vert plus ou moins jaune suivant l'énergie de l'oxydant, mais sans qu'il y ait destruction de la matière colorante comme cela a lieu avec l'indigo. Et la plupart des réducteurs ramènent la coloration bleue primitive. L'hydrosulfite, le chlorure stanneux, les sulfures ont une action plus particulièrement nette et rapide.

Les sulfites, hyposulfites, l'hydrogène naissant, agissent aussi, mais d'une façon beaucoup moins active. L'action de la lumière que nous avons essayée est elle-même très manifeste quoique lente.

En un mot, oxydants et réducteurs agissent à l'égard de cette couleur comme les acides et les alcalis à l'égard du tournesol ou du rouge Congo, et la couleur paraît pouvoir être indéfiniment modifiée et ensuite ramenée à sa nuance primitive.

Le rendement est faible et ne laisse entrevoir, pour le moment, que des applications limitées aux couleurs claires.

L'échantillon qui accompagne cette note a été obtenu avec 20 % d'indanthrène X sur fil blanchi, en suivant les indications fournies par les vendeurs que nous reproduisons ci-dessous intégralement.

Nous n'y ajouterons que la seule observation, que, pour obtenir des teintes unies, il est nécessaire de garnir le bain en plusieurs fois comme cela se pratique pour les colorants qui manifestent une certaine affinité pour la fibre.

Mode de teinture.

La marque principale pour la teinture du coton, du lin, etc. est l'indanthrène X, mais on peut aussi employer l'indanthrène S.

Afin d'obtenir des nuances aussi pures et aussi éclatantes que possible, il faut blanchir la marchandise avant la teinture. La teinture du coton en fil ou en bourre se fait dans des cuves, celle du coton en pièces, au jigger, celle des cannettes et des bobines dans des appareils spéciaux.

Pour 45 k. de fil de coton, on introduit, dans une cuve de dimensions convenables, 1000 litres d'eau et on ajoute la quantité utile de colorant préalablement délayé dans environ 5 fois son poids d'eau; on remue le bain.

Suivant la nuance qu'il s'agira d'obtenir, on emploiera de 1 k. 500 à 20 k. d'indanthrène X.

On verse dans le bain : 20 litres de soude caustique à 30° B. on remue et chauffe à 60° C.

Enfin on ajoute 10 à 40 lit. d'hydrosulfite liquide B. A. S. F. ou 1 à 4 k. d'hydrosulfite solide B. A. S. F. préalablement dissous dans l'eau.

En remuant doucement, on voit le colorant se dissoudre progressivement dans le bain.

La température du bain doit être maintenue à 60° C., sans quoi le colorant se sépare par cristallisation et tache la marchandise.

Celle-ci, étant bien humectée — débouillie même, si possible — est entrée et manœuvrée pendant 1/2 heure à 3/4 d'heure dans le cas de nuances claires, et de 3/4 d'heure à 1 heure pour tons foncés. Tordre, bien rincer et passer à froid dans un bain renfermant, par 1000 litres d'eau, 1 litre d'acide sulfurique à 66° B.

Rincer à fond et donner un léger savonnage.

Pour les nuances foncées, le bain ne s'épuise pas complètement, et on peut le remonter en y ajoutant la moitié de la quantité initiale de la solution de soude caustique, le colorant et la même quantité d'hydrosulfite que lors du montage du bain. La teinture des mises successives se fait de la même manière que celle de la première mise.

Pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire d'observer plus particulièrement les conditions suivantes :

1° Humecter le fil à fond de manière à ce que le colorant puisse se fixer d'une façon uniforme.

2° Employer de l'hydrosulfite de bonne qualité, que fournit d'ailleurs la Badische.

3° Il est nécessaire que la température du bain de teinture soit maintenue à 60° C., pour éviter le départ de l'indanthrène. D'autre part, il y a lieu de ne pas chauffer le bain outre mesure étant donné que le colorant s'altérerait.

4° On reconnaît que l'indanthrène est complétement réduite et entièrement dissoute, à la couleur bleu foncé que présente un échantillon prélevé dans un vase en verre mince.

Tant que la réduction n'est pas complète ou que le colorant n'est pas entièrement dissous, le bain de teinture est trouble et renferme de petits cristaux violets. Il faut, dans ce cas, chauffer à 60°-70° C. en remuant doucement jusqu'à solution complète.

5° Il faut éviter, pendant la teinture, de manœuvrer la marchandise plus que cela n'est strictement nécessaire, étant donné que l'hydrosulfite s'altérerait trop rapidement par oxydation au contact de l'air.

6° Un léger savonnage — 3 à 5 gr. de savon par litre d'eau à 60° C. environ — a pour effet de faire rougir légèrement et d'aviver les nuances obtenues sur coton au moyen de l'indanthrène. Au savon bouillant, renfermant du carbonate de soude, la nuance vire un peu davantage au bleu rougeâtre tout en devenant plus fraîche et plus pure. La marchandise savonnée en bain bouillant ne change plus de nuance par des lessivages ultérieurs, quelque forts qu'ils soient.

7° Par chlorage, et suivant la force du bain de chlorure, le ton bleu de l'indanthrène passe au bleu verdâtre puis au vert jaunâtre. La nuance bleue initiale est ramenée par un simple passage en solution étendue d'hydrosulfite.

Il en résulte que l'indanthrène convient parfaitement pour les tissus fantaisie qui doivent subir le chlorage.

Mode d'impression sur tissu coton.

Deux procédés peuvent être employés : 1° celui à la lessive de soude caustique et au protoxyde d'étain avec vaporisage subséquent; 2° celui au sulfate de fer et du sel d'étain avec passage en soude caustique.

1° Sur tissu préalablement huilé, ce qui est préférable, on imprime la couleur suivante :

100 gr.	d'indanthrène S,
40 —	de pâte de protoxyde d'étain à 50 %, ou 20 gr. de sel d'étain dissous dans 20 gr. d'eau,
550 —	de solution de soude caustique à 45° B.
310 —	d'épaississant,
1000 gr.	

Sécher et vaporiser pendant 5 à 10 minutes au moyen de vapeur humide, mais exempte d'air dans un vaporisateur tel que ceux qui sont employés dans l'impression à l'indigo. On termine par un rinçage et l'on savonne.

L'épaississant pour les tons clairs est composé d'une solution à parties égales de gomme et d'eau.

Pour les tons moyens et foncés on se sert, ou

bien d'un mélange de gomme et de farine, ou bien d'un mélange de gomme et de dextrine :

115 gr. de farine de froment.	300 gr. de dextrine,
150 — de gomme,	250 — de gomme,
735 — c. c. d'eau,	450 — c. c. d'eau,
1000 gr.	1000 gr.

L'emploi d'un vaporisateur convenable est de la plus grande importance pour un bon développement de la nuance.

Pâte de protoxyde d'étain. — Faire dissoudre 500 gr. de sel d'étain dans :

2 litres d'eau additionnée de :
50 c. c. d'acide chlorhydrique à 20° B

puis, tout en brassant, ajouter à cette solution :

200 gr. de soude Solvay dissous dans
2 litres d'eau,

bien laver le précipité par décantation, puis essorer l'excédent d'eau et mettre la pâte à 50 % de matière sèche.

2° Ce procédé s'emploie sur tissus non huilés. La couleur d'impression se compose de :

100 gr. d'indanthrène S,
60 — de sulfate de fer,
10 — de sel d'étain,
830 — d'épaississant.
1000 gr.

Après impression faire sécher avec soin, puis passer pendant 1/2 minute par une solution de soude caustique à 19 à 20° B. chauffée à 65-75° C. Rincer et passer en bain d'acide sulfurique (1 1/2 ou 2° B). Au bout d'une à deux heures rincer avec soin et donner un léger savonnage.

Comme épaississant employer la gomme, la dextrine, la fécule, la farine, la gomme adragante, etc. Pour les nuances claires, la gomme convient le mieux.

Lorsqu'il s'agit d'imprimer en tons foncés, on ajoute à la solution de soude caustique, par litre : 1 c. c. d'une solution à 4 % de bichromate de potasse, afin d'obtenir des blancs très purs.

Les procédés ci-dessus permettent d'obtenir de petits dessins en tons clairs, moyens et foncés ainsi que des fonds clairs; les fonds foncés ne peuvent s'obtenir avec l'Indanthrène.

LANAFUCUSINE 6B (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Échantillon n° 13.*)

Cette nouvelle marque donne une nuance plus bleuâtre que les marques existantes S. G. et S. B. (*R. G. M. C.*, 1898, **2**, p. 107, 192 et 293, n°s 22 et 30) : en teinture elle unit moins bien que ces dernières, mais elle offre une résistance à la lumière plus grande encore. La teinture s'effectue sur bain de sulfate de soude. Les nuances sont vives et nourries. Outre ces tons directs, le nouveau colorant est recommandé pour la production de gros bleus en combinaison avec des verts.

JAUNE SOLIDE DIAMINE (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Échantillon n° 14.*)

Les propriétés de cette nouvelle marque se rapprochent de celle de la marque B, solidité au lavage, à la lumière, au chlore, aux acides dilués, nuance vive, etc. Le jaune solide diamine FF teint le coton, et les tissus, laine et coton, ou soie et coton, la nuance étant à peu de chose près aussi intenses sur les deux textiles.

La teinture s'effectue, pour le coton, sur bain de carbonate (0,5 %) et de sulfate de soude (8 à 10 %). les quantités sont exprimées en produits calcinés; on double ces proportions pour les nuances foncées qui demandent 3 % de colorants. Notre échantillon n° 14 a été teint sur coton, blanchi et mercerisé, avec 1.5 % de jaune solide diamine F F.

Outre les nuances directes vives et pures, ce jaune est encore recommandé pour les nuances crèmes et pour le nuançage des couleurs composées. Le jaune solide diamine FF ne se laisse pas ronger.

NOIR AUTOGÈNE (*Soc. Mat. color. Saint-Denis*).

(*Échantillon n° 16.*)

Ce noir soufré se distingue des autres colorants analogues, en ce qu'il n'a pas besoin de fixation après teinture, un savonnage au bouillon suffit, dans la plupart des cas, à donner au coton du brillant et de la souplesse. Toutefois, quand il s'agit d'articles tissés avec du blanc et devant ensuite être lessivés, il est préférable de passer, après la teinture, en sulfate de cuivre afin d'obtenir une solidité absolue.

La teinture s'effectue sur bain de sel (15 %) et de carbonate de soude (10 %) — le sulfure de sodium est inutile —; on ajoute 20 % de noir, le tout pour 100 kilog. de coton, le bain doit renfermer 1500 kilog. d'eau. Le bain primitif peut être conservé, on diminue alors les quantités des produits à ajouter (4 % carbonate, 25 % sel, 17 % colorant). Le coton débouilli est entré à 50-60° C., on le maintient immergé, et on monte au bouillon; après une demi-heure, on tord sur le bain pour éviter toute perte de couleur, on lave, sèche et savonne.

GRIS AUTOGÈNE (*Soc. Mat. color. Saint-Denis*).

(*Échantillon n° 15.*)

La nature de ce gris est la même que celle du noir ci-dessus, mais il est préparé spécialement pour obtenir des gris. Le procédé de teinture est le même; les quantités de produits à employer sont, pour 100 kilog. de coton : 10 % carbonate de soude, 5 % sel marin, et 0,5 à 2 %

de colorant. Le coton débouilli est entré dans le bain tiède, on fait bouillir une demi-heure, rince et sèche.

Bleu chlorazol 6G (*Holliday*).

Il teint le coton directement sur bain de sulfate de soude et de savon, ou de sel marin et de savon. En employant 2 à 2 1/2 0/0 de matière colorante, on obtient une nuance bleu clair. Elle perd un peu au lavage et au savonnage, mais elle résiste bien aux acides et alcalis. Par un traitement à l'alun, il ne se produit aucun changement sensible dans la nuance, mais le bleu est rendu solide au lavage et au savonnage. La solidité à la lumière est bonne. Ce nouveau bleu complète la série des colorants chlorazol, il offre un intérêt pour la teinture du coton, car il ne décharge pas sur les blancs.

Le bleu chlorazol 6G est une poudre violet bleu foncé; soluble dans de l'eau, en bleu foncé, dans l'alcool en violet foncé, dans l'acide sulfurique concentré en vert foncé. Par dilution, cette dernière solution donne un précipité vert foncé. L'acide chlorhydrique donne un précipité bleu foncé et la soude caustique fait passer la solution aqueuse au bleu noirâtre.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 18 décembre 1901.*

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. Albert Scheurer, F. Binder, J. Dépierre, R. Hæffely, E. Keller, E. Nœlting, C. Schœn, T. Stricker, A. Thierry-Mieg, E. Trautmann, F. Weber, A. Wehrlin, C. Weiss, J. Zubelen, F. Oswald; total : 15 membres.

Le secrétaire fait part au comité de la mort de M. Galland :

« Un nouveau deuil vient de frapper le comité de chimie : notre collègue, M. Georges Galland, a succombé, il y a peu de jours, à Remiremont.

« C'était un membre assidu de nos réunions à l'époque où il était fixé à Lœrrach. Collaborateur d'Horace Koechlin, qui appréciait hautement ses talents et son savoir-faire, il prit une part active à l'étude et à l'application des matières colorantes nouvelles dues à la synthèse chimique, et nous lui sommes redevables d'un certain nombre de rapports et de travaux qui ont été publiés dans nos bulletins notamment sur la propriété des couleurs dérivées de la benzidine de fonctionner comme mordants, sur les enlevages alcalins sur rouge d'alizarine proposés par M. Fourneaux, sur la cuve mixte à l'hydrosulfite.

« L'affabilité et l'entrain de son caractère lui avaient valu l'amitié de tous ses collègues, et son départ pour l'Angleterre souleva d'unanimes regrets.

« Georges Galland avait fait ses études au collège de Remiremont; il entra, en 1881, à l'école de chimie de Mulhouse et en sortit, en 1884, pour entrer dans l'établissement de Lœrrach. Il en sortit, en 1891, passa deux ans en Angleterre dans la maison Schwabe et fut nommé, en 1893, directeur de la maison Prag Smichow, à Prague, où il ne séjourna que trois ans. Il en sortit atteint du mal qui devait l'emporter et dont le développement avait été hâté par les difficultés et les soucis d'une lourde direction.

« Sa santé raffermie semblait, en 1898, lui permettre la reprise de ses travaux favoris. Une place supérieure lui fut offerte dans la maison Schlieper et Baum, à Elberfeld, mais, au bout de quelques mois il dut renoncer définitivement à un travail trop absorbant et se retira dans sa famille.

« La mort l'a atteint le 30 novembre, à l'âge de 38 ans.

« Le comité de chimie tout entier s'associe au deuil de la famille de Georges Galland et lui exprime ses plus douloureux regrets. »

La séance est levée en signe de deuil.

La séance est reprise à 6 heures.

Rectification au procès-verbal du 13 novembre 1901. — Ce procès-verbal est lu et adopté après la rectification suivante : Page 14, ligne 1, lire *Marius Richard* au lieu de *Paul Richard*.

Mercerisage des tissus de coton (Pli cacheté N° 1293 du 17 octobre 1901). — M. Grosheintz a mesuré, sur un dynamomètre, l'effort de traction produit sur un tissu de coton par le fait de l'imprégnation en soude caustique.

En opérant, sur une bande de 68 P., 20 fils mesurant 5 centimètres de large et 10 centimètres de long (distance mesurée entre les pinces du dynamomètre) et en déterminant l'effort produit sur la chaîne, M. Grosheintz a fait les observations suivantes :

Concentration de la soude.	Kilog. indiqués au dynamomètre.	Temps pendant lequel l'aiguille du dynamomètre avance.
Soude 38° pure.....	5 kil. 3	4'
90 c. c. soude 38° + 10 c. c. eau.	5 kil. 0	5'
80 c. c. soude 38° + 20 c. c. eau.	4 kil. 2	5'
70 c. c. soude 38° + 30 c. c. eau.	4 kil. 0	5'
60 c. c. soude 38° + 40 c. c. eau.	3 kil. 5	5'
50 c. c. soude 38° + 50 c. c. eau.	3 kil. 0	5'

Conclusions. — L'effort exercé par un même tissu sur les pinces d'une rame est à peu près proportionnel à la concentration de la soude;

L'effort exercé sur les pinces de la rame varie avec la nature et le poids du tissu;

Une tension préalable suffisamment forte du tissu sur la rame, avant l'imprégnation en soude, n'est plus augmentée par cette imprégnation.

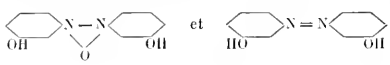
Le comité vote l'impression au Bulletin de cet intéressant travail.

Dérivés métahydroxylés de l'azo et de l'azoxybenzène. — MM. Nœlting et Federmann ont entrepris une étude des dérivés méta-hydroxylés de l'azo et de l'azoxybenzène, qu'ils ont préparés au moyen des dérivés aminés correspondants par diazotation et ébullition avec l'eau.

Le diméta-oxyazoxybenzène est jaune clair et fond à 183°, il ne possède pas de propriétés tinctoriales; le diméta-oxyazobenzène se présente sous forme de

paillettes jaunes d'or fusible à 207° et teignant la soie faiblement en jaune.

Les formules de ces deux corps sont :



Le comité vote l'insertion de cette note au procès-verbal.

Brosse-fournisseur. — Cet appareil, présenté sous la devise : *Prüfet Alles, das Beste behaltet*, est renvoyé à l'examen de M. T. Stricker, de la maison Schæffer et Cie.

Enlevages à la poudre d'aluminium. — M. Alb. Scheurer soumet au comité une réclamation de priorité au sujet de l'emploi de l'aluminium pour l'enlevage des couleurs par réduction.

Le comité vote l'insertion de cette note au procès-verbal :

Enlevages à la poudre d'aluminium.

Réclamation de priorité en faveur de M. Gaston Van Caulaert.

PAR M. ALBERT SCHEURER.

La maison Kalle a breveté un procédé d'enlevages blancs et colorés au moyen d'aluminium en poudre et de bisulfite. La patente allemande porte le N° 121338, 30 août 1900.

Il est inquiétant de voir breveter un procédé identique à un autre qui est pratiqué dans toutes les fabriques avec une modification qui ne touche pas au principe de la réaction, et on peut se demander, non sans appréhension, dans quelles conditions travailleront les fabriques d'indienne de l'avenir si la fantaisie de prendre des brevets pour le moindre tour de main, ou pour les moyens les moins nouveaux de produire une couleur, continue à se généraliser.

Je puis dire qu'aux yeux de tous nos collègues du comité de chimie, un pareil procédé n'est pas brevetable en tant qu'il réside dans la simple substitution d'un métal à un autre dans une recette universellement connue.

Si l'aluminium en poudre ne coûtait pas plus cher que le zinc, l'industrie de l'impression n'aurait pas attendu l'initiative de la maison Kalle pour l'appliquer. D'autant plus qu'il est de notoriété publique que les réactions de ces deux métaux sont tout à fait analogues.

La maison Scheurer-Lauth — et je suis convaincu qu'elle n'est pas la seule à avoir eu cette idée — a fait une commande de poudre d'aluminium à la maison de Haën le 22 juin 1897 pour essayer ce métal comme enlevage.

M. Gaston Van Caulaert s'est livré à des essais dont les résultats, avec échantillons, se trouvent consignés dans son cahier de fabrication (4e vol., p. 110-112). Ce volume est à la disposition du comité.

La couleur employée était composée de :

150 aluminium.
300 bisulfite de soude 32°.
550 eau d'amidon grillé.

Les enlevages ont été exécutés sur sulfonazurine brillante (By), et sur écarlate diamine 3 B (Cas.).

Je certifie, en outre, que M. Gaston Van Caulaert m'a fait voir, à la même époque, un échantillon de laine teinte en sulfonazurine brillante et rongé avec la couleur à l'aluminium, puis teint en alizarine. L'alumine formée sur le tissu aux dépens de l'aluminium s'était teinte en rouge et permit ainsi de réaliser l'article enlevage rouge ou gros bleu.

N. B. — La poudre d'aluminium a été employée depuis plusieurs années, pour des réductions chimiques, à la place de la poudre de zinc, par exemple pour la transformation des nitrates en ammoniaque.

Note sur les tirages sur verre des clichés photographiques. — Ce travail est renvoyé à l'examen d'une commission composée de MM. A. Wehrlin G. Forel et Ch. de la Harpe.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 8 janvier 1902.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, F. Binder, P. Dosne, C. Favre, H. Grosheintz, R. Haffely, C. de la Harpe, E. Nœlting, C. Schœn, A. Thierry-Mieg, C. Vaucher, F. Weber, A. Wehrlin, C. Weiss, G. Wyss, F. Oswald; total : 16 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Affaiblissement de la fibre du coton par les opérations. — Il résulte de cette étude que les opérations courantes, dans les fabriques, n'affaiblissent pas sensiblement le tissu. Il n'en est pas de même du chlorage au tambour, qui peut donner une chute de résistance effective de 20 à 30 % s'il est appliqué avec trop d'énergie.

Le comité demande l'impression au Bulletin de cette note de M. Alb. Scheurer.

Histoire de l'indienne. — Les documents de M. Alb. Schlumberger sont renvoyés à l'examen de M. Alph. Wehrlin.

Photographie. — La demande faite par MM. Schmitt et Cie, de Mulhouse, à la Société industrielle, pour l'obtention d'une médaille (prix n° 2 des généralités), est renvoyée à l'examen d'une commission composée de MM. Wehrlin et Clément, et sera soumise au comité de mécanique.

Gravure sur rouleaux. — M. Alfred Zemb demande à la Société industrielle son appréciation sur la valeur pratique d'un nouveau procédé de gravure sur rouleaux dont il est l'inventeur. Ce procédé consiste, en principe, à recouvrir le rouleau d'un milleraie au vernis, puis à reporter par-dessus le dessin à l'encre grasse, enfin à procéder au galvanisage. Le cuivre ne se déposera qu'aux endroits exempts de vernis ou d'encre grasse.

L'examen de ce procédé est confié à MM. Ch. Weiss, Alb. Keller et J. Dépierre.

Sur la proposition de M. Alb. Scheurer, M. Alb. Keller est nommé membre du comité de chimie.

Renouvellement du bureau. — M. Albert Scheurer, secrétaire, et MM. E. Nœlting et Oswald, secrétaires adjoints du comité, sont réélus à l'unanimité.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX

TEXTILES

CRIN (Succédané du), par **Dr K. SUVERN** (*Färber Zeitung*, 1901, p. 373).

Les fabriques de soie artificielle de Francfort ont lancé récemment deux nouveaux produits; l'un est une fibre destinée à remplacer les cheveux dans la fabrication des perruques, l'autre est le crin artificiel.

Des succédanés du crin ont déjà été préparés de différentes manières : H. D. Langbeck de Loughton (Voy. D. R. P. 96541, du 26 avril 1897) a employé comme matière première la fibre de la noix de coco, qu'il traite par la soude caustique (0,5-4 % à 100°C, puis il lave et sèche. Il teint la fibre au moyen de sulfate de fer et de tannin ou de bois de campêche. Le produit séché est ensuite traité par une solution de gomme laque (1 partie) dans de l'alcool (5 parties), puis il est essoré. Les fibres destinées à la fabrication des tissus sont séchées à la température ordinaire, les autres à chaud.

En 1899, E. Horsey modifia le procédé de Langbeck de la façon suivante (Voy. D. R. P. 115628). Il traite la fibre lavée par une solution d'alun et sèche à 80-100° C., puis il l'imprègne d'une solution de gomme arabique, de gomme laque et de borax et sèche. Le produit obtenu doit être plus élastique que d'après le procédé de Langbeck.

Les fabriques de soie artificielle emploient comme matières premières la cellulose, la nitro-cellulose ou des dérivés de la cellulose, qui donnent après avoir été dissous, au contact de l'air un fil continu (Voy. D. R. P. 125309, du 7 août 1900). Or en produisant une fibre de l'épaisseur du crin, elle est très cassante et ne résiste pas à une faible tension; par contre, on obtient un produit élastique et très résistant, en réunissant plusieurs fils à l'état gluant.

P.

FABRICATION DES CHAPEAUX (De la), matière première et teinture, par **Em. FRANKL**, directeur industriel à Vienne (*Farber Zeitung*, 1901, p. 357).

L'auteur examine d'abord les différents teintements à donner à la laine : désuintage, lavage, carbonisage, foulage, etc., traitements qui varient dans les détails suivant les qualités que l'on veut obtenir, puis, abordant la question teinture qui nous intéresse surtout, il recommande, pour la teinture en noir des chapeaux *impairs*, le procédé suivant : 300 à 600 gr. d'oxalate d'ammoniaque par 1000 l. de bain, 10 % bisulfite de soude, 10 % noir anthracène au chrôme F, 2 1/2 % vert foulon brillant BN, et 2 % jaune anthracène; on entre les chapeaux à chaud, on monte rapidement à une température voisine du bouillon, on fait bouillir pendant 3/4 d'heure, et on ajoute graduellement 3 à 4 % d'acide sulfurique, on maintient le bouillon pendant encore 1/2 heure, on chromate sur nouveau bain avec 1 à 2 % de chromate de potasse et 2 % d'acide chlorhydrique à bouillon modéré. Pour obtenir un noir bleu ayant de la fleur, on chromate avec chromate de potasse et sulfate de cuivre; les vieux bains peuvent être utilisés à nouveau. — On peut employer aussi soit seul, soit en combinaison, le noir anthracène au chrôme 5B, qui donne un noir plus verdâtre. Ces produits tranchent bien, et sont supérieurs aux colorants naturels par rapport à leurs propriétés de résistance à l'eau, à la transpiration, au frottement, à l'usage et au feu.

Pour chapeaux *souples*, le noir naphtylamine 4B est le meilleur. Procédé : on entre les chapeaux bien détrempés dans un bain chauffé à 60-70° C., contenant 10 à 15 % de sulfate de soude, 1 % noir naphtylamine 4B, et 1 à 1 1/2 % jaune indien G; on monte en une demi-heure au bouillon, puis on ajoute 5 % d'acide acétique, on continue de faire bouillir pendant un quart d'heure, et on ajoute ensuite graduellement 2 % d'acide sulfurique ou 5 % de bisulfate de soude; on manœuvre à bouillon modéré jusqu'à épuisement presque complet du bain. Pour donner plus de toucher à la marchandise, on passe ensuite dans un bain faiblement bouillant contenant 1 à 1 1/2 % de chromate de potasse pendant 20 minutes au plus).

Pour la teinture des cloches foulées, les produits suivants, qui tranchent admirablement, donnent d'excellents résultats, même dans les nuances les plus claires : cyanol extra, vert cyanol B, orangé GG, orangé II, jaune solide S, jaunes indiens G et R, jaune métanil, tropéoline 00, vert acide solide BN, vert acide concentré, vert foulon brillant B, cyanol BB, vert naphtol B, bleus naphtol G et R, lana fuchsines SG et SB, azo-orseille BB, bleu PC, violets formyl S4B, 6B, 8B et 10 B. Dr.

(Voy., p. 46, *Teinture en noir au campêche.*)

IMPRESSION

COLORANTS SOUFRES (Impression des). (*Farber Zeitung*, 1901, p. 381).

Jusqu'à présent on n'a guère pu employer les colorants soufrés en impression, parce que ces couleurs contiennent toujours de la soude ou de la potasse caustique et du sulfure de sodium. Ce dernier attaque fortement les rouleaux (cuivre); quant aux deux alcalis, ils font en général couler les dessins. La maison F. Bayer d'Elberfeld a constaté que le nickel résistait très bien aux sulfures alcalins; elle propose donc d'employer des rouleaux nickelés.

La couleur pour impression se compose de :

5 à 12 % de colorant katigène.
6 à 9 — de sulfure de sodium cristallisé.
3 — de carbonate de soude calciné.
34 à 16 — d'eau.
35 à 60 — d'épaississant (adragante et amidon).

Après l'impression, on vaporise pendant 1 heure sans pression, lave et passe dans un bain de savon à 60° C. pendant 5 à 10 minutes.

ENLEVAGES SUR COLORANTS BASIQUES (Les), par **G. HOFMANN** (*Färber Zeitung*, 1901, p. 377).

En cherchant une matière colorante verte, qui puisse être employée dans l'article enlevage comme le rouge d'alizarine, qui est détruit par un rongeant acide et inaltérable au chlorure de chaux, Hofmann a fait ses premiers essais avec des colorants verts dérivés de l'anthracène. Les nuances obtenues sont

ternes et ne résistent pas suffisamment au chlorure de chaux.

En employant des colorants basiques, Hofmann a observé que la solidité des laques composées de tannin et d'antimoine, était très variable. La soude caustique à 20 % détruit quasi momentanément le vert brillant déjà à froid, tandis que le vert azine par exemple n'est guère altéré. En imprimant de la soude caustique à 20 % sur un tissu teint en vert brillant, puis en passant au silicate de soude on obtient un blanc assez pur. En général les laques des colorants basiques dérivés du triphénylméthane et de l'acridine, en particulier les amines tertiaires sont très peu résistantes à la soude caustique, tandis que celles des dérivés azoïques, des azines, etc, ne sont guère altérées.

On obtient de meilleurs résultats encore en vaporisant un instant après l'impression.

En incorporant à la soude caustique épaissie des matières colorantes substantives, on obtient des dessins multicolores. Pour y arriver, trois méthodes différentes sont applicables :

1° On imprime sur le tissu teint, une couleur à la soude caustique, contenant un colorant substantif.

2° On teint en colorant substantif, puis en colorant basique et y imprime de la soude caustique.

3° On teint le coton préparé au tannin et antimoine avec un mélange de deux colorants basiques dont l'un est détruit par la soude caustique, tandis que l'autre résiste à cet alcali. Prenons par exemple du vert brillant et de la vésuvéine; en y imprimant de la soude caustique on obtiendra du brun sur fond vert. P.

RONGEANT AU CHROMATE (Le) sur indigo, par **E. CLAYTON** (*Leipz. Färber Zeitung*), 1902, p. 17).

Le rongeant le plus employé sur indigo est celui à l'acide chromique, où l'on imprime un chromate soluble avec un épaississant sur le tissu, puis on passe en acide sulfurique étendu. Pour obtenir des rongeants colorants, on ajoute, à la couleur au chromate, des matières colorantes qui résistent à l'acide.

Comme chromate on peut employer le bichromate de soude ou celui de potasse, cependant le premier présente l'avantage d'être bien plus facilement soluble que le second. Quoique le sel de potassium soit anhydre, les deux sels contiennent la même quantité d'acide chromique, car la différence des poids atomiques du sodium et du potassium compense la différence provenant de l'eau de cristallisation.

Pour épaissir la couleur, l'albumine de sang n'a pas assez de corps pour des rongeants colorés; on emploie, en général, un mélange d'albumine de sang et d'œuf, puis aussi de la gomme adragante, et, pour le blanc, de la farine.

La quantité de chromate à employer dépend absolument de la nuance, pour un bleu foncé, il en faudra trois fois plus que pour un bleu ciel.

Lors de l'impression, on rencontre souvent l'inconvénient de ce que la couleur se fixe dans la gravure des rouleaux, les dessins en sont alors plus nets. Pour éviter cela, il faut :

1° Employer les couleurs aussi finement divisées que possible. Les matières colorantes doivent être broyées en y ajoutant un peu de glycérine.

2° Faire tourner le fournisseur brosse en sens inverse du rouleau.

3° Ajouter à la couleur un peu de térébenthine, de l'huile pour rouge ou de l'huile d'olive.

Clayton donne les recettes suivantes :

Rongeant blanc :

4 liv. de farine sont empâtées avec
6 lit. 3/4 d'eau; faire bouillir, laisser refroidir jusqu'à 37° et ajouter un mélange de :
4 liv. bichromate de soude.
2 lit. 1/4 d'eau.
3 16 lit. d'ammoniaque (peut être remplacé par 1 lit. de soude caustique).

Rongeant A :

3 lit. 3/8 épaississant d'adragante.
8 liv. bichromate de soude.
3 8 lit. ammoniaque (2 lit. 1/8 soude caustique).
2 lit. 1/4 albumine de sang (contenant 2 liv.).
2 lit. 1/4 albumine d'œuf (—).
9 16 lit. térébenthine.

Rongeant jaune :

4 lit. 1/2 chromate de plomb.
6 — 3/4 épaississant d'adragante.
1 — 1/4 rongeant A.
3 32 lit. huile d'olive.

Rongeant vert :

4 lit. 1/2 vert Guignet.
6 — 3/4 épaississant d'adragante.
11 — 1/4 rongeant A.
9 16 lit. huile d'olive.

Rongeant rouge :

20 lit. cinabre.
1 — 1/8 albumine d'œuf.
Réduire en pâte très fine et y ajouter :
5 — 1/16 rongeant A.
2 — 1/4 épaississant d'adragante.
9/32 lit. térébenthine.

Le cinabre étant d'un prix assez élevé, on a cherché à le remplacer par d'autres matières colorantes, toutefois le sulfure de mercure donne le plus beau rouge. P.

TEINTURE

BLEU IMMÉDIAT (La teinture du), sur coton, par **F. STEHLIN** (*Leipz. Färber Zeitung*, 1902, p. 1).

Les bleus immédiats C et C R (Cassella), sont des colorants dont les nuances se rapprochent beaucoup de l'indigo. Vu la grande solidité au lavage à la lumière et à l'air, puis l'application simple, ces deux produits pourront remplacer l'indigo avec avantage dans bien des cas.

La marque C donne une nuance verdâtre; quant au bleu immédiat C R, ses nuances moyennes et foncées correspondent à celles de l'indigo.

Pour la teinture du coton en écheveaux, Stehlin opère de la façon suivante. Pour 50 k. de coton, il monte un bain d'environ 1 000 lit. avec :

4 k. 500 de bleu immédiat CR, dissout dans de l'eau chaude.
4 — 500 de sulfure de sodium et
3 — de soude caustique 40° B.
5 — de sulfate de soude.
1 lit. d'essence de térébenthine.

Le bain est chauffé à 60°C., puis on y met le coton en ayant soin de bien le travailler et on élève la température graduellement jusqu'à 95° C.

Après la teinture qui prend environ 1 heure, on exprime le coton entre deux rouleaux, qui se trouvent au-dessus de la cuve, puis il est essoré et suspendu dans un appareil de vaporisage. Celui-ci est une cuve en bois, ayant un couvercle incliné de façon à ce que les gouttes d'eau condensée en puissent tomber sur le coton, que l'on recouvrira encore par mesure de précaution avec une toile. Avec la vapeur, qui doit avant tout être bien sèche, on introduit dans l'appareil un courant d'air et vaporise de cette façon pendant environ 1 heure. Le coton est ensuite lavé à l'eau chaude ou traité par un bain de savon.

En employant une seconde fois le bain de teinture, on y ajoute :

3 k. 500 de bleu immédiat CR.
3 — de sulfure de sodium.
2 — de soude caustique 40° B.
2 — de sulfate de soude.
1/2 lit. d'essence de térébenthine.

L'addition de térébenthine rend le bleu plus vif; de plus il se développe aussi plus rapidement lors du vaporisage.

Le prix de revient est environ la moitié de celui de la teinture en bleu indigo (1). P.

TEINTURE DE LA SOIE (La), par les colorants acides (*Liepz. Färber Zeitung*).

En teinture, on emploie la soie écrue, souple et cuite.

La soie écrue est traitée par un bain contenant 6 à 8 % de carbonate de soude (du poids de la soie), à une température de 35° C. Cette opération enlève les impuretés de la fibre et lui donne un toucher plus agréable.

La soie cuite est obtenue par traitement en carbonate de soude, puis on monte, pour 10 k. de soie, un bain avec 400 gr. de bitartrate de potassium, 100 gr. d'acide sulfurique 66° B. et 1 l. 1/2 de sol. d'acide sulfureux, et y travaille la fibre à 55°-80° C. La soie prend un toucher très souple, mais perd 5-10 % de son poids. Récemment, on a remplacé le bitartrate de potasse par le bisulfate de soude, dont on prend 10 %.

On prépare la soie cuite en dégommant la fibre avec un bain contenant 30 à 35 % de savon (du poids de la soie), à environ 95° C. L'opération dure environ 30 à 40 minutes, mais pour obtenir une fibre bien propre, elle prend 3 à 4 heures. La soie perd 17-27 % de son poids. Le bain de savon, appelé savon de degommage, est employé pour la teinture.

Le savon employé doit être neutre, celui de Marseille se prête bien à cette opération.

Pour blanchir les soies jaunes, on les traite par de l'eau régale à 3° B., puis elles sont soumises comme les soies blanches à l'action de l'acide sulfureux gazeux. La soie reste dans l'eau régale jusqu'à ce qu'elle prenne une coloration verdâtre, qui s'enlève facilement au lavage; si elle séjourne trop longtemps dans le bain, elle devient jaune, coloration qui ne peut plus être éliminée. Pour le blanchiment, on prend 100 k. de soie, 5 k. de soufre, que l'on allume; la soie qu'on vient de passer dans un un bain de savon est exposée aux vapeurs d'acide sulfureux.

(1) Cette affirmation demande confirmation, car à première vue elle paraît inexacte.

Le blanchiment de la soie se fait aussi avantageusement par l'eau oxygénée ou le peroxyde de sodium.

Pour 100 k. de soie, on monte un bain de 1200 l. d'eau avec :

250 lit. d'eau oxygénée.
12 k. silicate de soude.
12 — de savon.

y trempe la soie et chauffe à 50° C. Après quelques heures, on passe en acide sulfurique dilué.

En remplaçant l'eau oxygénée par le bioxyde de sodium, on opère de la façon suivante :

On ajoute à 1500 l. d'eau :

30 k. d'acide sulfurique, puis par petites portions :
10 — de peroxyde de sodium.
10 — de silicate de soude.
10 — de savon.

La température du bain est maintenue à 80° C.

Pour la teinture avec les colorants acides, on prépare un bain avec 1/4 à 1/3 de savon de dégommage, puis on y ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à réaction acide, et enfin la dissolution du colorant dans de l'eau bouillante. Puis, on chauffe à 40 à 50° C., y trempe la soie et monte graduellement avec la température jusqu'à 95° C. Après la teinture, on lave et avive par un bain contenant 10 % d'acide acétique ou 5 % d'acide sulfurique.

Pour remplacer le savon de dégommage, on peut faire un mélange de :

25 lit. d'eau.
875 gr. de savon de Marseille.
200 — de gélatine.
250 — d'huile d'olive.
30 — de soude caustique.

Une autre recette est la suivante :

500 gr. de savon de Marseille.
80 — de gélatine.
20 lit. d'eau.

Pour les colorants faiblement acides, on coulera le bain de savon avec 2-3 % d'acide acétique. On peut aussi remplacer le savon de dégommage par de l'acétate d'ammoniaque.

L'avivage se fait avec un bain contenant 100 gr. d'acide acétique ou 50 gr. d'acide tartrique dans 20 l. d'eau. P.

TEINTES FLUORESCENTES, par **G. ROBRECHT** (*Färber Zeitung*, 1901, p. 362).

Les nuances fluorescentes sont intéressantes pour les draps pure laine pour dames; elles s'obtiennent par combinaison de bleus et de rouges vifs avec du jaune. Sans jaune, le bleu et le rouge sont peu chatoyants, sans doute parce qu'il y a absence de contrastes frappants, et que ces deux couleurs se fondent facilement l'une dans l'autre. Comme bleu, le cyanol extra paraît être le plus approprié; comme rouge : les éosines, rhodamines et l'irisamine, et plus particulièrement l'éosine acide solide G, nouveau produit qui permet d'obtenir, dans toute leur pureté, les nuances les plus tendres de saumon et chamois. Comme jaune : la tartrazine, puis les récentes marques de jaunes solides à la lumière Bayer). On obtient les nuances les plus chatoyantes en réséda, brun-mode, etc., par une application en excès d'éosine acide solide G et remontage en cyanol et

jaune. On donne un apprêt brillant pour augmenter l'effet. La teinture se fait au bouillon pendant 1 h. avec addition de 10 % de sulfate de soude et 4 % d'acide sulfurique. De.

NOIR AU BOIS, par **Ad. BUSCH** (*Färber Zeitung*, 1901, p. 342).

Le campêche a actuellement, dans les noirs artificiels, de sérieux concurrents, aussi bien pour la laine que pour le coton ; comme avantages, ils présentent une simplification notable dans l'application et reviennent meilleur marché. Toutefois, en ce qui concerne certains genres dans la teinture de la laine en pièce et, tout particulièrement, des chapeaux de laine et poils, le campêche doit toujours avoir la préférence. Teints avec les noirs naphtol ou naphtylamine, par exemple, comme le préconise Frankl, les chapeaux deviennent trop mous et perdent en qualité. Le campêche, au contraire, tout en pénétrant parfaitement, conserve toute son intensité au foçage, et les chapeaux ont un toucher plus ferme qu'avec les couleurs d'aniline acides; le prix de revient est plus élevé, mais le résultat est meilleur. De.

CACHOU SUR COTON (Enlevage blanc de) par **S. LATKIEWICZ** (*Färber Zeitung*, 1901, p. 361).

Les premiers essais faits pour obtenir un blanc d'enlevage sur tissu de coton préparé au cachou n'ont pas donné du blanc, même en employant l'énergique rongeant aux prussiate et chlorate, mais du chamois. Ceci est à attribuer à l'emploi de sulfate de fer en teinture. Avec bichromate seul, les résultats sont bien plus satisfaisants. Le coton blanchi est teint en cachou au jigger, passé en bichromate de soude, rincé, ces deux opérations répétées, rincé de nouveau, séché et imprimé avec la composition suivante :

18 k. 5 épaississant 175.
5 lit. solution 500.
0,5 — ferrocyanure de potasse en poudre.
1 — acide citrique.

Le mélange se fait à froid.

Épaississant 175.

30 k. bleu fixe en pâte.
20 — épaississant R.
15 — dextrine blanche.
35 lit. solution 500.

le tout passé deux fois au brosseur.

Epaississant R.

15 k. amidon de froment.
2 lit. 5 huile d'olive qu'on fait bouillir avec
90 — d'eau.

Puis on ajoute après refroidissement :

2 lit. 5 acide acétique à 6° B.

Solution 500.

6 k. 5 chlorate de soude dissous dans
11 lit. 4 d'eau.

La solution pèse 3,5° B.

Le coton imprimé est séché à température modérée, vaporisé au Mather-Platt, lavé à l'eau chaude et séché.

Les enlevages se font aussi en crème, avec jaune de chloramine, en bleu, avec bleu d'alizarine S pâte. De.

DIVERS

COULEUR DE CHROME (A propos d'une soit disant) vendue sous le nom de « Tiefstes Chromoxyd », par le Dr **G. SCHULTZ** (*Färber Zeitung*, 1901, p. 383).

Dans les *Techn. Mitth. für Malerei* (**18**, n° 11), organe officiel de la station d'essais de la société allemande pour le perfectionnement des méthodes rationnelles de peinture *Münch. Kgl. Akad.* n° 5) le professeur Dr G. Schultz publie, au sujet d'une couleur de chrome vendue sous le nom de *Tiefstes Chromoxyd*, la curieuse communication suivante :

L'été dernier, le jeune peintre X... ayant résolu de se rendre à la campagne pour y travailler, acheta avant son départ chez le marchand de couleur Y... à Münich quelques kilogrammes de « Tiefstes Chromoxyd » Après avoir broyé cette substance avec de l'huile de pavots, il la mit en tubes et se rendit à Wolfrathshausen où il peignit plusieurs jours durant forêts et prairies, en se félicitant de la réussite de ses études. Cependant, au beau milieu de sa besogne, des affaires de famille le rappelèrent subitement, et le forcèrent d'abandonner palettes et pinceaux. Lorsqu'au commencement d'octobre, il revint à Wolfrathshausen, la scène avait changé. Le feuillage automnal recouvrait les arbres, et la forêt primitivement verte était devenue complètement jaune. Mais, quel ne fut pas son étonnement, lorsqu'il pénétra dans son atelier et revit ses études abandonnées. Celles-ci s'étaient en effet transformées également, et, à la place des espaces verts peints au cours de l'été, il retrouva de jaunes paysages d'automne tels qu'il n'aurait pu les rendre plus exactement lui-même.

Ayant entendu parler de cette aventure, je me procurai un des tubes en question, et, après avoir éliminé l'huile avec de l'éther, je recueillis une magnifique poudre verte que je traitai par une solution de carbonate sodique bouillante. J'obtins de cette manière un résidu vert pâle, tandis qu'une substance jaune entrait en dissolution. Je n'eus pas de peine à reconnaître que cette dernière était du jaune de naphtol S. Quant à la partie insoluble dans l'alcali, elle fut soumise à l'action de l'acide chlorhydrique dans lequel se dissout un corps organique que j'identifiai facilement avec la base correspondant au vert brillant. Le reste n'était pas autre chose que du sulfate de baryte. La couleur ne contenait naturellement pas trace d'oxyde de chrome solide à la lumière.

Une analyse quantitative établit que 20 gr. de la couleur à l'huile renfermait :

8 gr. huile,
0 gr. 75 jaune de naphtol S,
2 gr. 9 vert brillant,
7 gr. 5 sulfate de baryte.

Le miracle s'expliquait ainsi aisément. Comme le vert brillant est moins résistant à l'action de la lumière que le jaune de naphtol, il avait disparu, tandis que ce dernier s'était maintenu, si le peintre avait attendu encore quelques mois, le jaune à son tour se serait effacé, et il serait resté enfin de compte un paysage d'hiver.

Cette aventure montre une fois de plus combien certains marchands de couleur peu scrupuleux exploitent l'inexpérience des peintres en matière de chimie. Il serait temps que l'État fit le nécessaire

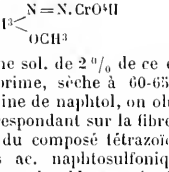
pour enrayer cet abus. Puisqu'il existe des lois contre la falsification des denrées alimentaires, et qu'on a fondé de nombreux établissements pour surveiller leur trafic, ne serait-il pas nécessaire que celui des produits destinés à la peinture fût soumis à un contrôle analogue?

On éviterait ainsi aux artistes trop confiants et aux acheteurs de tableaux plus crédules encore le préjudice que leur cause infailliblement ce déplorable état de choses. P. CRÉPIEUX.

COULEURS AZOÏQUES (Recherches sur la production de) sur la fibre, par **G. GRANT HEPBURN** (*J. Soc. Dyers of Colourists*, déc. 1901, p. 279).

L'auteur a essayé de produire les couleurs azoïques sur la fibre par un procédé inverse du procédé ordinaire, c'est-à-dire en fixant sur la fibre les composés diazoïques, puis en combinant au β-naphtol. Les sels diazoïques d'abord essayés sont les chromates, qui ont été préparés avec les bases suivantes : aniline; *m.*-et *p.*-nitraniline; anisidine; *o*, *m.*-et *p.*-toluidine; *o.*-et *m.*-nitro-*p.*-toluidine; *p.*-nitro; *o.*-toluidine-xylidine; α et β-naphtylamine; benzidine; mononitrobenzidine; dianisidine; tolidine, benzidinesulfone; aminoazobenzène et toluène; fuchsine, safranine, primuline. Tous ces composés sont peu colorés. Ils jouissent de propriétés explosives; mais à l'exception des composés de la fuchsine, la safranine, la xylidine et la *p.*-nitraniline, ils sont assez stables. Le composé de la dianisidine s'est conservé pendant deux ans sans présenter de décomposition.

Ces composés qui se préparent par addition aux solutions diazoïques d'une mol. de chromate de sodium, puis d'une mol. d'acide chlorhydrique par groupe diazoïque sont peu solubles ou insolubles dans l'eau. Le seul qui puisse avoir un intérêt technique est le dérivé de la dianisidine de composition :

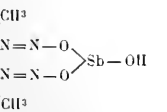


Si on épaissit une sol. de 2 % de ce composé avec de l'amidon, imprime, sèche à 60-65° et passe le tissu en sol. alcaline de naphtol, on obtient le composé azoïque correspondant sur la fibre. Si on passe le tissu imprimé du composé tétrazoïque dans une sol. alcaline des ac. naphtosulfoniques F ou de Schäffer, il se forme des bleus qui résistent à un savonnage de vingt minutes à 60° C. mais qui sont malheureusement très fugaces à la lumière.

D'autres couleurs préparées par cette méthode (paranitraniline et ac. salicylique) présentent aussi cette solidité au savonnage qu'on n'obtient pas par la méthode ordinaire.

L'auteur a ensuite préparé d'autres sels diazoïques au moyen d'émétique et d'oxyde d'antimoine, de ferricyanure et de tungstate.

L'émétique ou l'oxyde d'antimoine [$Sb(OH)^3$] fraîchement préparés donnent les mêmes produits, dont la composition semble être, dans le cas de la toluidine :



Mais ces composés étant peu solubles ou insolubles ne se prêtent pas à l'impression.

Parmi les ferricyanhydrates, le seul dont la solubilité ait permis l'application est celui de la tétrazodianisidine et les résultats sont les mêmes qu'avec le chromate correspondant.

Nietzki mentionne dans *Chemie der Organischen Farbstoffe* (2e édit., p. 76) que si l'on imprègne une pièce de calicot de sol. diazoïque et traite par une sol. alcaline de naphtol, il ne reste pas de couleur azoïque sur la fibre. L'auteur a essayé d'élucider ce point en se servant des composés diazoïques insolubles indiqués précédemment.

Des bandes de calicot imprimées avec des sol. épaissies de chromate de sodium, de thiosulfate de sodium, d'émétique, de ferricyanure, de tungstate de sodium sont séchées puis immergées une minute dans les sol. de chlorures des composés diazoïques (contenant environ 2 % de base); on les retire et les lave à l'eau courante puis les place dans un bain contenant 8 gr. 39 de β-naphtolate de sodium par litre, sans alcali libre.

Un assez bon résultat s'obtient avec l'échantillon imprégné de chromate de sodium et du diazo de l'aminoazobenzène.

Dans les autres cas, à l'exception de bandes imprimées de tungstate de sodium, il ne se forme que des traces de couleur.

La formation des chromates, thiosulfates, ferricyanhydrates, et antimoniates, des diazos était d'ailleurs évidente par la coloration que prenait la fibre des sels des diazos.

L'expérience précédente a été répétée avec le thiosulfate du paranitrodiazobenzène et l'on a développé dans une sol. diluée de β-naphtolate de sodium (0 gr. 83 par lit.); le tissu perd sa première coloration orangée du thiosulfate et la sol. de naphtol prend une nuance rougeâtre; en l'acidifiant à froid avec HCl, puis en la rendant de nouveau alcaline avec de la soude caustique, le colorant azoïque se forme; d'où l'explication : dans les conditions de l'expérience les sels diazo ou tétrazo se transforment en nitrosamines.

L'acide tungstique cependant empêche cette conversion en nitrosamine sauf dans le cas de la paranitraniline. Avec beaucoup de précautions et des sol. très diluées de naphtol, on peut cependant obtenir un rouge; mais la nuance est maigre et déjà 0,05 % de soude caustique libre dans le bain de naphtol préviennent la formation de la combinaison azoïque.

On n'a pu obtenir un bon rouge para qu'en ajoutant une grande quantité de ricinoléate d'ammoniaque (250 gr. à 25 % par kilog. de couleur) au tungstate.

L'auteur présente différents échantillons : impression rouge avec noir d'aniline, par exemple, en imprimant du tungstate de sodium épaissi (tungstate 100, gomme 600, eau 300) et un noir d'aniline acide; on passe au Mather-Platt deux minutes et demie, puis dans un bain diazoïque d'aminoazobenzène diazoté (environ 2 %), on lave, puis développe en β-naphtol (1 %); savonne, chlore et sèche.

Enfin il faut attirer l'attention sur ce fait que les chromates de certains diazos (*p.*- et *m.*-nitraniline, dianisidine) imprimés sur la fibre, et après séchage à 60-65°, donnent en sol. de β-naphtol, les couleurs azoïques; tandis que ces chromates formés sur la fibre et soumis sans séchage à l'action du β-naphtolate de sodium ne fournissent que les nitrosamines de ces diazos.

Il semblerait qu'à haute température il y a combinaison de la fibre du coton avec les diazo, qui retient les atomes d'azote dans la position qui caractérise le groupement azoïque.

Discussion. — M. Kneckt demande si l'auteur peut expliquer la solidité au savon du bleu formé avec l'ac. Schäffer, car en général les dérivés sulfo de colorants azoïques ne résistent pas bien au lavage. — Le chromate du diazo de xylidine de l'auteur était-il sec ou humide quand il a fait explosion?

M. Flintoff ne pense pas qu'il y ait avantage à renverser la méthode ordinaire de production des colorants azoïques sur la fibre ni à obtenir des composés diazoïques qui se conservent plus de une ou deux heures.

M. Hepburn en réponse, pense que la solidité du bleu s'explique par la formation d'un mordant avec l'ac. chromique ou ferricyanhydrique ou la combinaison du diazo avec la fibre, qui persisterait après la copulation. — Le chromate du diazo de xylidine était sans doute impur, il s'est séparé sous forme d'huile et c'est encore liquide qu'il a fait explosion.

R. L.

VERNIS COLORÉS POUR LE LAITON (**Action de la lumière sur les**) par **HARRY SMITH** (*J. of Soc. Chem. Ind.*, 1901, p. 1188).

Le laiton poli se ternit rapidement lorsqu'il est exposé à l'air, surtout dans les endroits où l'on brûle du gaz. Aussi on recouvre souvent le métal d'une laque ou vernis qui s'applique à froid ou à chaud. On emploie quelquefois une solution de nitrocellulose que l'on applique à la surface avec un pinceau. On fait le plus souvent usage de solutions dans l'alcool de laque de bonne qualité. Ces solutions sont souvent colorées pour communiquer l'apparence de l'or ou celle du cuivre. Les matières colorantes qui servent à cet usage sont généralement d'origine végétale que *l'on considère comme plus solides que les couleurs dérivées du goudron*. L'auteur a voulu vérifier si cette réputation était méritée; il a verni des tubes de laiton avec différentes préparations et les a exposés à la lumière, du 3 novembre 1900 au dernier jour de septembre 1901.

Pour préparer les vernis, on dissout la matière colorante dans l'alcool, ajoute la laque, le mastic et la sandaraque, en tout 8 %. On agite et, après 24 heures, décante pour séparer du résidu insoluble (assez important dans le cas des couleurs végétales). Dans les tables suivantes le poids des colorants comprend la matière ligneuse et autres substances inertes.

P. 100.	Matières colorantes.	APPARENCE	
		Avant l'exposition.	Après l'exposition.
1,02	Curcuma.	Jaune citron pâle.	La couleur a disparu, noircit beaucoup.
16,36	»	Or foncé.	
2,45 et 0,82	Curcuma. Bois de santal.	Jaune or.	La couleur a disparu, noicit légèrement.
4,09 et 2,04	Curcuma. Bois de Santal.	Jaune cuivre.	—
0,4	Safran.	Jaune or pâle.	La couleur a disparu, noircit beaucoup.
1,3	Bois de Santal.	Cuivre pâle.	La couleur a disparu, pas de noircissement.
8,18	Sang-Dragon.	Cuivre foncé.	Beaucoup plus pâle.
1,25	Rocou.	Or pâle.	Noir, aspect métallique lustré verdâtre.
0,4	Gomme-gutte.	Or pâle.	Un peu plus pâle pas de noircissement.
0,17	Auramine.	Or verdâtre.	Passé.
0,34	»	Or.	—
0,7	Jaune métanil.	Or verdâtre.	—
0,17	—	Or.	—
0,68	Primrose.	Or verdâtre.	—

En résumé toutes les couleurs passent par exposition à la lumière; les couleurs d'aniline (jaune méthanyle, auramine, primrose) conviennent mieux que les couleurs végétales qui, comme le curcuma, le safran et le rocou, noircissent le laiton; mais la gomme-gutte est, des colorants jaunes essayés, le plus solide à la lumière.

Le sang-dragon est préférable au santal pour les vernis couleur cuivre, car il est plus solide à la lumière.

R. L.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

PRODUITS CHIMIQUES. — **Production de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'anthracène** [*Bayer*] (B. F. 313124, 31 juill.-21 nov. 1901).

L'anthrarufine et la chrysazine et l'érythro-oxyanthraquinone, traités par des halogènes se transforment en dérivés para-halogénés. Ex: on chauffe à l'ébullition 10 k. anthrarufine dans 500 k. ac. acétique glacial et ont fait passer un courant de chlore. Par refroidissement, l'anthrarufine *p.*-dichlorée cristallise; on la fait cristalliser dans le nitrobenzène.

Avec la chrysazine, on opère à 100° avec de l'acide acétique à 50 %; ou dans l'eau, à 80-100° avec 25 k. chlorate de sodium et 25 k. ac. chlorhydrique dilué ajoutés peu à peu.

Production de l'ac. phtalique et de l'ac. benzoïque [*Fab. bal. de prod. chim.*] (B. F. 313187, 2 aout-23 nov. 1901).

Les naphtols, chauffés à 200° C, avec des oxydes ou peroxydes métalliques et des alcalis se transforment en ac. phtalique et ac. benzoïque avec peu de produits intermédiaires. Les naphtols substitués et les naphtylamines se comportent de même.

Ex.: 10 p. α ou β-naphtol, 90 p. soude caustique, et 90 p. oxyde de cuivre, sont remuées et la bouillie est chauffée à 240-270° jusqu'à transformation de l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux. On lave avec le moins d'eau possible, pour enlever la majeure partie de l'alcali, puis on dissout dans l'eau les acides formés pour les séparer de l'oxyde de cuivre. La solution neutralisée est saturée par CO^2 qui précipite le naphtol, puis on concentre et précipite par SO^4H^2; les acides filtrés sont purifiés par distillation.

Réduction de composés nitreux aromatiques [*Boehringer*] (B. F. 313599, 19 août-6 déc. 1901).

Dans un récipient muni d'un refrigérant ascendant, on mélange 5 k. 81 de cuivre ; 6 k. ac. chlorhydrique à 38 % et 12 k. 500 nitrobenzène. Le rendement en aniline est quantitatif. Le cuivre est reprécipité par le courant électrique.

Production de ω-cyanométhyl-aniline et de dérivés [*Badische*] (B. F. 313872, 29 août-13 déc. 1901).

On transforme l'anhydroformaldéhydeaniline en dérivés bisulfitiques que l'on traite ensuite par le cyanure de potassium.

Le dérivé bisulfitique s'obtient en chauffant au bain-marie, à 80-90°, 105 k. anhydroformaldéhydeaniline pulvérisée, avec 500 k. bisulfite; à 40° B., par refroidissement le dérivé bisulfitique cristallise.

209 k. de ce produit, 500 k. d'eau et 70 k. cyanure de potassium sont chauffés, au bain-marie, à 40-50° C. après 2 h., la couche huileuse est ou décantée ou laissée se soliditier et cuivre ensuite. Elle constitue la ω-cyanométhylaniline à l'état presque pur. Les deux opérations peuvent se réunir en une seule.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Procédé pour la fabrication de colorants bleus pour laine** [*Manuf. lyon.*] (B. F. 313119, 30 juill.-21 nov. 1901).

On dissout 17 k., d'*o.*-chlore *p.*-nitraniline dans 52 k. d'acide sulfurique 66° B. ; on dilue la solution avec de la glace et on ajoute, en une seule fois, 7 k. de nitrite de soude solide. On introduit ensuite la solution du composé diazoïque dans une solution d'acide **1-8**-dioxynaphtalène **3-6** disulfonique contenant un excès d'acétate. Lorsque la formation du colorant est achevée, on alcaline légèrement, de préférence avec de la soude caustique, et on ajoute, à 40° C., une solution de 48 k. de sulfure de sodium cristallisé. La coloration bleue de la solution se transforme bientôt en rouge. Au bout de douze heures environ, on précipite le colorant avec du sel marin, après avoir soigneusement neutralisé avec de l'acide chlorhydrique. On dissout le colorant brut dans de l'alcool à 50 p. 100, on ajoute 22 k. de bromure d'éthyle et 30 k. d'acétate de soude, et on chauffe lentement en vase clos jusqu'à 90° C. On maintient cette température pendant environ six heures, on distille ensuite l'alcool, on neutralise la solution avec du carbonate de soude et on précipite le colorant avec du sel marin.

Le colorant teint la laine en bleu pur, unissant bien et solide à la lumière.

On obtient d'une façon analogue le colorant dérivé de l'acide 1-8-dioxynaphtalène 2-4-dissulfonique.

Colorant disazoïque susceptible d'être chromé par la fibre [*Badische*] (B. F. 312899, 22 juill.-18 nov. 1901.

On prépare le diamino p. oxybenzylsulfonique en nitrant, à 0-15° C., 52 p. 5 *p.*-oxybenzyl sulfonate de sodium dans 325 p. SO^4H^2 à 66° B. avec un mélange de 31 p. 4, ac. nitrique à 40° B. et 60 p. ac. sulfurique à 66° B. Après saturation par la chaux on réduit par le fer et l'acétique ; au bain-marie.

Le dérivé diaminé est diazoté et copulé au β-naphtol, d'abord à froid puis à 40-50° C. Le colorant formé teint la laine en violet ou brun violacé.

Production d'un colorant [*Badische*] (B. F. 313533, 16 août.-5 déc. 1901).

On copule 1 mol. tétrazodiphényle avec 3 mol. phénol *o.*-sulfoné et 1 mol. aminonaphtol sulfonique.

Le colorant teint la laine en rouge résistant à un lavage au foulon et à la lumière, surtout après chromatage qui ne change pas la nuance.

Fabrication de matières colorantes monoazoïques, orangé à rouge, appropriées à la préparation des laques. [*Cie Paris.*] (B. F. 313598, 19 août-6 déc. 1901).

Copulation du diazo de l'*o.*-nitraniline *p.*-sulfonique ou de la *p.*-nitraniline, *o.*-sulfonée avec le β-naphtol. La couleur obtenue aurait des avantages sur celle de *p.*-nitraniline au point de vue de la fabrication des laques.

Colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*] (B. F. 313671, 21 août-7 déc. 1901).

On combine le tétrazo du *m.*-diamino phénol, *p.*-sulfonique avec 2 mol. d'amines ou de phénols identiques ou différents.

Les mêmes colorants s'obtiennent avec le chlorodiamino benzène, venant de la réduction du chlorodiamino benzène du B. F. 289180, le chlore étant remplacé par OH. Avec 2 mol. β-naphtol, on a un colorant teignant la laine en brun, devenant noir bleu après chromatage ; avec 2 mol. *m.*-phénylène diamine, on a un brun rouge devenant noir brun; avec 1 mol. α-naphtylamine et 1 mol. β-naphtol le rouge brun formé devient noir bleu par chromatage.

Fabrication d'une matière colorante disazoïque pour laine [*Cie Par.*] (B. F. 313748, 23 août-10 déc. 1901).

Le tétrazo de l'*o.*-*p.*-diamino phénol *o.*-sulfo, venant de la réduction du dinitro correspondant, copulé avec 2 mol. de β-naphtol, donne un colorant teignant la laine en brun, passant au noir par chromatage.

Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune orangé et rouge [*Cie Paris*] (add. du 22 août-13 déc. au B. F. 305491).

Emploi des **3** amino, **4** crésol, **5** ou **6** sulfo ; **3** amino **2** crésol, **5** sulfo, **3** amino **5** nitro, **4** crésol, et des amino-nitro-chloro-phénol. Les colorants obtenus seraient plus bleuâtres et plus beaux que ceux du brevet principal.

Ex. Le diazoïque de l'amino crésol sulfonique **3**, **4**, **5**, copulé avec la pyrazoline fournit un colorant teignant la laine en jaune devenant rouge par chromatage.

INDIGO. — **Préparation des dérivés indoxylés au moyen de glycines aromatiques** *Rossler* (add. du 16 août-10 déc. 1901 au B. F. 312763).

Il est avantageux de faire fondre 1 p. d'amide de sodium, 4 p. de potasse caustique et 3 p. de soude caustique et d'y ajouter, à environ 180-210° C., 2 p. de phénylglycine potassique.

Addition du 22 août-10 décembre 1901. — On fait agir l'amide de soude sur la phénylglycine phénylglycinée en réalité le phénylglycine phénylglycide. La formation de l'indol commence déjà à 125° ; elle est plus rapide et plus complète à 200° C.

COLORANTS SOUFRÉS. **Procédé pour la production de colorants sulfurés vert-bleu.** [*Manuf. lyon.*] (B. F. 313306, 6 août-28 nov. 1901).

On fait fondre 124 k. de sulfure de sodium cristallisé dans une marmite en fer munie d'un agitateur, puis on ajoute 31 k. de soufre pulvérisé et on chauffe jusqu'à ce que ce dernier soit dissous. On introduit alors dans cette solution, 50 k. de diméthylamino-oxydiphénylamine sèche, pilée. Dès qu'il y a dissolution complète, on ajoute la solution concentrée de 10 k. de sulfate de cuivre, on élève graduellement la température jusqu'à 190° C. environ et on maintient la masse à cette température en remplaçant de temps à autre l'eau évaporée. La réaction est terminée au bout de vingt-quatre heures environ. On sèche la cuite et on la réduit en poudre, ce colorant brut peut être employé tel que. Pour obtenir un produit plus pur, on peut précipiter le produit de sa solution avec du sel marin ou le chlorure de calcium, ou de baryum. Si l'on emploie ces derniers sels il est indispensable de transformer ultérieurement le composé de calcium ou de baryum en composé de sodium.

Le colorant se dissout facilement en présence de sulfure de sodium ou de soude caustique avec une coloration violet-rouge foncé. En neutralisant avec des acides on précipite l'acide du colorant sous forme de flocons brun foncé. Ces derniers se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration vert-olive terne. Appliqué sur coton en bain de sulfure de sodium, ce colorant fournit des nuances vert bleu d'une solidité remarquable au lavage et à la lumière.

Le colorant que l'on obtient en partant de la diéthylamino-oxy-diphénylamine possède les mêmes qualités.

Fabrication des matières colorantes pour coton [*Weiler, Ter Meer*] (add. du 19 juill.-23 nov. 1901, au B. F. 310713).

On fait bouillir la *p.*-amino dinitrodiphénylamine: H^2N⟨⟩NH⟨⟩NO^2 ou son produit O^2N

de réduction, avec des solutions de sulfure alcalin et du soufre avec ou sans addition de glycérine.

L'addition rectifie quelques chiffres du brevet principal: 40 p. sulfure au lieu de 10 p.; 15 p. d'eau au lieu de 50.

Nouvelles matières colorantes noir vert, contenant du soufre et teignant le coton sans mordant [*Brugg et Zimmermann*] (B. F. 313586, 19 août-6 déc. 1901).

On chauffe, avec du soufre et des sulfures les dérivés monosulfurés du benzène, toluène, xylène, etc.

Les colorants teignent en noir vert.

Fabrication de substances solubles contenant du soufre [*Weiler, Ter. Meer.*] (B. F. 313052, 29 juill.-30 nov. 1901).

Les colorants sulfurés laissés en masse ne s'altèrent pas, mais réduits en poudre et mis en tonneaux, ils subissent un échauffement qui entraine une diminution du pouvoir colorant et une modification de leur nuance. Pour éviter cet inconvénient, on expose la poudre à l'air en la remuant constamment. La température qui autrement peut atteindre 200° C. ne dépasse pas alors 100° et sa durée est limitée à 12 heures. Le soufre ne se sépare pas, mais il se dégage de l'ammoniaque et l'aspect de la poudre passe du noir verdâtre au noir bleu et vert gris noir. Il s'agit des colorants dérivés de la *p.*-aminodinitrodiphénylamine.

Préparation de matières colorantes teignant en lilas le coton non mordancé [*Kalle*] (B. F. 313737, 23 août-10 déc. 1901).

Le **1.3.** dinitrobichlorobenzène condensé avec le *p.*-aminophénol se transforme en dinitrooxydiphénylamine qui, par réduction partielle se transforme en nitroaminooxydiphénylamine (p. f. 204-205° C.). Ce corps fondu avec du soufre et des sulfurés fournit un colorant bleu pour coton.

Production d'un colorant noir pour coton [*Badische*] (B. F. 313773, 24 août-11 déc. 1901).

On chauffe la *p.*-oxy-*o.*-*p.*-dinitrodiphénylamine avec des alcalis caustiques du soufre et un sel de cuivre (sulfate).

Les résultats obtenus sont différents de ceux indiqués dans la B. F. 271909, ou la cuisson a lieu sans sel de cuivre.

Le colorant teint le colon en noir, changeant peu par chromatage.

Colorant noir soufré [*Badische*] (B. F. 313902, 30 août-16 déc. 1901).

Le nitrosophénol se combine molécules à molécules, avec le **1.2.4.** chlorodinitrobenzène en formant un composé insoluble, fusible à 165° C. On opère en solution alcoolique en présence d'acétate ou de carbonate de soude.

Par une réduction modérée, ce corps se scinde en *p.*-aminophénol et **1.2.4.** binitrophénol ou produits de réduction.

Or en chauffant directement le produit de condensation avec du soufre et du sulfure, on a des colorants différents de ceux que donnent les produits de réduction pris isolément.

La couleur obtenue teint le coton en vert passant au noir par oxydation ; en traitant avec un sel de cuivre, son pouvoir colorant serait plus intense que les couleurs obtenues avec le *p.*-aminophénol.

Production de colorants bleus directs pour le coton [*Act. Gesell*] B. F. 313947, 2 sept.-17 déc. 1901.

En opérant la fusion de la diméthylamino *p.*-oxydiphénylamine avec le soufre et le sulfure, en présence de glycérine, il ne serait pas nécessaire de purifier ultérieurement le colorant. L'opération dure 3 heures à 150° C., le colorant est une poudre bleu violet soluble dans les alcalis sulfurés et teignant le coton en nuance bleu verdâtre très pur.

Préparation de nouvelles matières colorantes basiques [*Bayer*] (add. du 12 août-4 déc. au B. F. 308033).

Extension des brevets aux différents dérivés de l'indol-méthyl, éthyl, chloro, etc.

Avec l'éthyl-**2**-méthyl indol et la diamino benzophénone, on a un rouge sur laine et sur soie, avec la diméthyl diamino benzophénone on a un rouge violacé, et avec la tétraméthyl un colorant violet.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Production de nouveaux colorants de la série du triphényl ou du diphénylnaphtylméthane** [*Act. Gesell.*] (B. F. 313500, 14 août-3 déc. 1901).

Les *m.*-tolyle α- ou β-naphtylamine s'obtiennent en chauffant l'α-naphtol ou naphtylamine avec de la *m.*-toluidine. La *m.*-tolyle α-naphtylamine bout à 355° C. sous une pression de 140 mill. Le dérivé méthylé bout à 340° C. sous la même pression. La *m.* tolyle β-naphtylamine est en paillettes fusibles à 70° C., son dérivé méthylé bout à 350° C. sous une pression de 120 millim.

Ces bases, condensées avec les tétralcoyldiaminobenzophénine donne des bleus que l'on sulfone ensuite.

Production de nouveaux colorants de la série du triphénylméthane [*Act. Gesell.*] (B. F. 313565, 17 août-5 déc. 1901).

On condense l'éthylbenzyl *m.*-toluidine (30 p.) avec l'aldéhyde formique (4 p. à 42 %) en présence de 1500 parties d'eau et 3 p. d'ac. chlorydrique concentré. Le diphénylméthane formé est oxydé avec 6 p. diméthylaniline par 10 p. de bichromate de potasse à une température de 30 à 40° C.

Le nouveau colorant teint la laine en bleu clair.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

IMPRESSION. — **Impression sur fibres végétales des colorants contenus dans le** B. F. 309503, et addition [*Badische*] (B. F. 313772, 24 août-11 déc. 1901).

I. On prépare la couleur d'impression suivante :

56	gr.	de gomme.
60	—	dextrine.
188	—	eau.
546	—	lessive de soude 45°B.
50	—	chlorure d'étain ou d'oxyde stanneux.
100	—	colorant sous forme de pâte à 10 %.
1000	—	

On imprime sur étoffe huilée, vaporise 5 à 10′ au Mather-Platt. Si on opère sans réducteur il faut vaporiser une demi-heure.

II. La couleur est préparée avec :

115	gr.	gomme.
82	—	farine.
533	—	eau.
70	—	chlorure d'étain.
100	—	d'eau.
100	—	colorant en pâte à 10 %.
1000	—	

On imprime la couleur, sèche puis passe une demi-minute en soude caustique à 18-20° B. chauffée à 65-75°C. on rince et sèche. On peut remplacer le chlorure d'étain par le glycose, l'hydrosullite, le sulfate ferreux. Avec ce dernier pour éliminer l'oxyde de fer on passe en ac. sulfurique à 3-4° B. après le bain alcalin. Pour faciliter cette élimination, il est préférable d'incorporer, à la couleur, 10 gr. ac. tartrique.

*Ce brevet concerne l'*INDANTHRÈNE (VOY. p. 38).

Production d'un noir ne virant pas au vert et obtenu par oxydation ou par vaporisage [*Cie Par.*] (B. F. 313035, 27 juill.-20 nov. 1901).

Au lieu d'aniline, on emploie des bases dérivées de la diphénylamine. Le noir obtenu est solide au savon à la lumière, au soufre et aux acides.

Couleur d'impression noire I.

30	gr.	de *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine ou la quantité équivalente d'une autre desdites bases.
100	gr.	d'acide acétique de 8° B.
3	c.c.	d'acide chlorhydrique de 22° B.
600	gr.	d'épaississant acétique.
30	—	de chlorate de soude.
232	c.c.	d'eau.
1000	gr.	

Couleur d'impression noire II.

30	gr.	de *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine ou la quantité équivalente d'une autre desdites bases.
100	—	d'acide acétique de 8° B.
30	—	d'acétine.
600	—	d'épaississant acétique.
60	c.c.	chlorate d'aluminium 22° B.
180	c.c	d'eau.
1000	gr.	

Après l'impression, on sèche, vaporise pendant trois minutes, lave et savonne.

Couleur de foulardage I.

30	gr.	de *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine.
300	—	d'eau chaude.
10	c.c.	d'acide chlorhydrique 22° B.
50	—	d'acide acétique 8° B.
100	gr.	d'eau d'adragante (60 gr. sur 1000 cc.).
30	—	chlorate de soude.
500	—	d'eau.
1000	c.c.	

Couleur de foulardage II.

30	gr.	de *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine.
100	—	d'acide acétique 8°B.
30	—	d'acétine.
100	—	d'eau d'adragante (60 gr. sur 1000 cc.).
70	c.c.	de chlorate d'aluminium 22° B.
500	gr.	d'eau.

Après foulardage, on sèche dans la hot-flue et on vaporise pendant trois minutes dans l'appareil Mather-Platt, où on développe le noir directement sur les cylindres à séchage.

Production de dessins blancs et colorés sur tissus de coton teints aux colorants, dits soufrés [*Bayer*] (B. F. 313413, 10 août-30 nov. 1901).

I. Un tissu de coton teint à 20 % de noir katiguène avec addition de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sulfate de soude est rongé en employant une pâte préparée, comme il suit :

Mélanger :

22	k.	d'amidon grillé avec
5	—	d'une solution de chlorate d'alumine à 25°B. en chauffant au bain-marie, laisser refroidir et ajouter
15	—	de chlorate de soude et
2	—	de prussiate rouge,

vaporiser pendant une à trois minutes, sans pres-

sion, laver et savonner. Les enlevages résultants sont d'un blanc irréprochable.

En employant dans l'exemple précédent le chlorate de chrome au lieu du chlorate d'alumine, on obtient des enlevages verdâtres.

II. Un tissu de coton teint à 20 % de bleu katiguéne est rongé en employant une pâte préparée, comme il suit :

Mélanger :

22 k. d'amidon grillé avec
56 — d'une solution de chlorate de fer à 15°B. en chauffant au bain-marie, laisser refroidir et ajouter
15 — de carbonate de soude, vaporiser pendant une à trois minutes sans pression, laver et savonner. Les enlevages sont jaunâtres.

L'addition des autres agents oxydants sus-mentionnés est avantageuse pour le procédé, mais elle n'est point nécessaire.

III. Les tissus rongés comme en I, sont teints en rouge d'alizarine dans un bain de teinture contenant de l'huile pour rouge turc. On obtient des dessins d'un rouge vif, grand teint, sur fond noir.

IV. Avec la gallocyanine on obtient des dessins bleu violâtre sur fond noir.

V. Avec la nitrosorésorcine on a des dessins verts sur fond bleu.

Production des réserves sous indigo avec blanchiment du fond réservé [*Badische*] (B. F. 313926, 13 août-16 déc. 1901).

Les réserves sous indigo s'imprimaient jusqu'à présent à la main, à la perrotine ou au rouleau, puis on passait l'étoffe dans la cuve à champagne. On n'obtenait ainsi de blancs parfaits qu'à condition de blanchir l'étoffe au préalable. En plus de cet inconvénient, ce procédé ne permettait pas de teindre à la cuve continue, où l'empois protecteur était détaché de la fibre. A ce sujet, voir ce que dit Georgievics, dans ses traités : *Die Gespinnstfasern*, p. 322 et *Der Indigo*, p. 78.

Les essais tentés pour produire des réserves sous indigo, capables de résister à la teinture de l'étoffe en cuve continue, n'avaient abouti à aucun résultat pratique. Or, d'après ce brevet, on arriverait à ce résultat de blancs parfaits sans exiger au préalable de blanchiment de l'étoffe.

Il est basé sur l'emploi du peroxyde de plomb.

Faire une pâte très fine de :

400 gr. de peroxyde de plomb et
300 — de glycérine,
et porter le poids de mélange à
1000 — par addition d'un des épaississants usuels, par exemple de gomme et d'eau.

La quantité d'épaississant se règle sur la consistance de la couleur d'impression; cette dernière dépend du dessin, de la gravure des rouleaux et de l'étoffe.

On imprime cette réserve, on fait sécher à l'air ou à 35° environ, puis on teint dans la cuve continue jusqu'à ce qu'on ait obtenu la nuance voulue.

Après teinture, rincer l'étoffe dans de l'eau froide, puis de l'eau à 45° environ, additionnée de 20 gr. d'acide chlorhydrique concentré, par litre. Agiter jusqu'à ce que les endroits réservés soient tout à fait blancs, et rincer de nouveau dans l'eau.

Procédé d'enlevages blancs et colorés sur la fibre teinte en rouge de paranitraniline ou d'autres colorants analogues [*Clayton Anilin*] (B. F. 314048, 6 sep.-19 déc.).

Ex. : On foularde la pièce à ronger teinte, avec une solution contenant, par exemple :

50 gr. acétate de sodium ou d'ammonium, ou de citrate ou de tartrate) ;
25 — acide tartrique (ou citrique, etc.) et l'on sèche à température modérée.

On imprime avec une couleur renfermant par exemple :

100 gr. de sel d'étain ;
700 — de sulfocyanate d'ammoniaque ;
150 — d'acide tartrique ou citrique ;
650 — d'épaississant à l'adragante (13 %).

On sèche, puis vaporise dans Mather-Platt sans pression (par ex. : de une et demie à trois minutes) ; on acide comme d'habitude et éventuellement lave avec de l'acide chlorhydrique dilué contenant un peu de chlore ; on savonne et sèche. On peut aussi avant le séchage, passer dans une solution diluée de chlorure décolorant.

On obtient des enlevages colorés en ajoutant des colorants convenables, à la couleur d'impression.

Les blancs sont bons et le rouge reste inaltéré et l'étoffe n'est pas affaiblie.

Procédé et dispositif pour produire des effets de Gaufré et autres sur les deux côtés d'une étoffe [*Kleinewefers Söhne*] (B. F. 312576, 10 juill.-30 sept. 1901).

Au milieu du système se trouve un support pour un cylindre en papier *c*, qui est solidement vissé avec le bâti ; au-dessous se trouve un cylindre en acier gravé *a*, qui est pressé par un cylindre uni *e* et au moyen du mécanisme à levier *f* disposé de toute autre manière voulue, contre le cylindre en papier *c* reposant dans le support. Un autre support pour le cylindre en papier *d* est établi dans le bâti et appuie avec sa vis de rappel sur le support du cylindre en papier *c*. La position du support pour *d* fait qu'entre les cylindres *c* et *d* reposant dans les supports il reste un intervalle. Au-dessus du cylindre en papier *d* est disposé le second cylindre en acier gravé *d* qui est de nouveau pressé au moyen du cylindre uni *g* et du mécanisme à levier *h* sur le cylindre en papier placé au-dessous.

La pièce à traiter sur la double calandre part de *i* et passe entre le cylindre en acier *a* et le cylindre en papier en *c*, subissant ainsi une pression. La pièce passe alors autour du cylindre en papier inférieur *c*, passe librement entre celui-ci et le cylindre en papier *d* situé à une certaine distance du dernier et passe alors sous pression entre ce dernier cylindre et le cylindre gravé *b*, recevant ainsi l'effet de presse sur le second côté. La pièce terminée s'enroule enfin en *k*.

Dans ce dispositif on peut régler la pression entre les deux paires de cylindres indépendamment l'un de l'autre, et obtenir ainsi des variétés quelconques dans l'effet sur les deux côtés de l'étoffe *a*.

On emploie aussi la calandre pour traiter des étoffes sur un seul côté, en travaillant alors simultanément deux pièces d'étoffes. Dans ce cas, la pièce passant par la paire de cylindres intérieure part de *i* et s'enroule en *l* et pour la pièce supérieure pres-

sée sous le cylindre b il est disposé un cylindre uni m, de façon que k recoive l'étoffe. Si maintenant on détache le support du cylindre en papier inférieur c du bâti, les cylindres en papier c, d ne sont

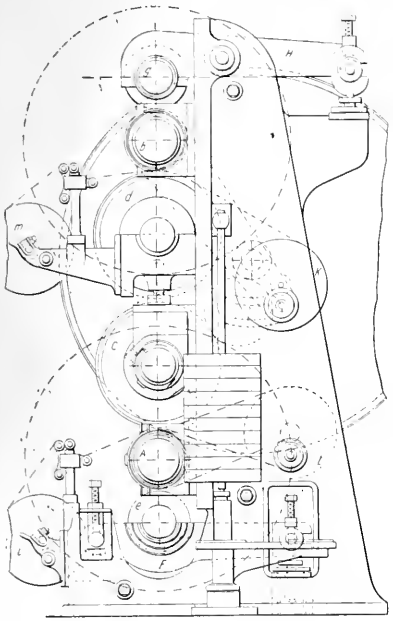


Fig. 38.

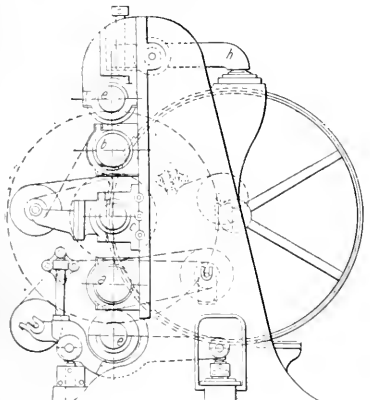


Fig. 39.

Fig. 38. — Schéma en coupe transversale.
Fig. 39. — Disposition différente de la commande pour calandre.

plus sous pression. Comme les cylindres ne reçoivent de pression que d'un côté, d'en haut ou d'en bas, il en résulte une économie de force, car les supports des cylindres e et g sont seuls sous pression.

Les cylindres en acier gravés sont pressés au moyen de cylindres unis spéciaux actionnés par un mécanisme à levier contre les cylindres en papier établis avec leurs supports au bâti.

Appareil propre à blanchir, teindre, laver, etc., les libres textiles, fils et tissus de tous genres avec une liqueur tinctoriale en circulation [*Hoesch et Cie*] (B. F. 312424, 5 juill.-30 sept. 1901).

L'appareil se compose de la cuve intérieure a servant à recevoir les matières à traiter, telles que fibres textiles, fils, tissus, etc. L'enveloppe extérieure de la cuve est perforée; mais, par contre, le fond ne l'est pas. Une seconde cuve c, de plus grand diamètre, est disposée concentriquement à la première, de

Fig. 40.

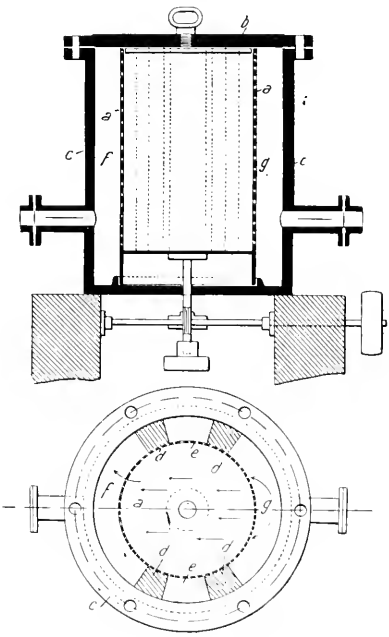


Fig. 41.

telle sorte qu'entre les deux cuves il reste un espace annulaire. Cet espace est divisé en deux parties par des secteurs d'étanchéité diamétralement opposés d, de façon à former deux chambres f et g complètement séparées l'une de l'autre. Les deux cylindres a et c sont fermés en haut par un couvercle commun b. La cuve intérieure a est établie de façon à pouvoir tourner dans la cuve c. La surface extérieure de la cuve a frotte contre la matière d'étanchéiage e, de sorte que les chambres f et g sont toujours fermées l'une par rapport à l'autre. Pour traiter la matière renfermée dans la cuve a avec la liqueur tinctoriale ou autre liquide, on relie la chambre f au tuyau d'aspiration et la chambre g au tuyau de refoulement d'une pompe à liquide, ou *vice versa*. Après que la pompe est mise en marche, le liquide, par la rotation continue de la cuve a, tra-

verse diamétralement sa paroi perforée et la matière qui s'y trouve. On voit, d'après ce qui a été dit, que par suite de ce que la liqueur tinctoriale traverse la cuve diamétralement, on lui fait suivre continuellement un autre parcours, de sorte que la matière contenue dans la cuve *a* sera ainsi traitée le plus uniformément possible par le liquide, et que lors du procédé de teinture, par exemple, la matière sera uniformément imprégnée et teinte. On empêche les perforations de la cuve *a* de se boucher puisque la matière qui, lors de l'aspiration du liquide, presse naturellement contre ces perforations, sera de nouveau repoussée de celles-ci en passant devant la chambre de refoulement *g*.

Calandre pour produire des gravures multiples sur les étoffes [*Kleinewefers Sohne*] (B. F. 312575, 10 juill.-30 sept. 1901).

Cette calandre se distingue en ce que tous les cylindres supérieurs (auquels appartiennent tous les cylindres graves agissent avec un seul cylindre inférieur. Au-dessus de ce cylindre inférieur *a* est établi dans le bâti de la calandre un châssis établi sous forme de châssis tournant. Entre les deux disques extrêmes *b* de ce châssis sont placés en cercle les

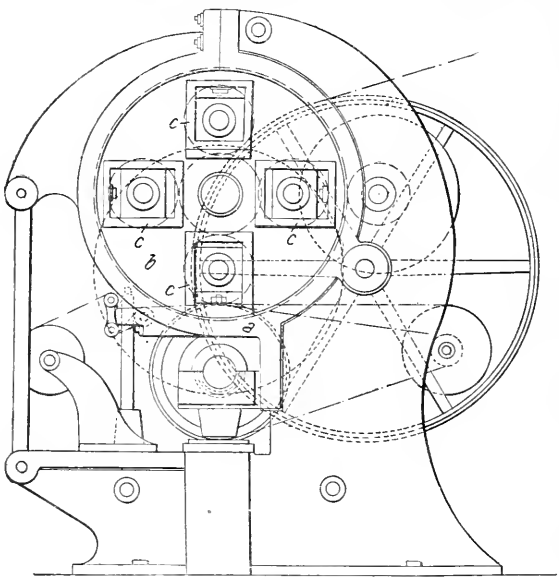


Fig. 42.

divers cylindres supérieurs *c*, et cela de telle sorte qu'ils peuvent être ajustés dans un ordre successif quelconque au-dessus du cylindre supérieur en tournant le châssis en conséquence, pour les divers traitements auxquels on soumet l'étoffe.

De cette manière, on peut non seulement traiter les deux côtés de l'étoffe successivement, mais produire aussi sur le même côté de l'étoffe sans perte de temps sensible, des gravures multiples, à condition que le châssis soit muni du nombre nécessaire de cylindres gravés *c*.

On peut produire la pression nécessaire d'une manière quelconque dans la disposition actuelle, on emploie la pression hydraulique.

Appareil à teindre, blanchir, etc., les matières fibreuses non bobinées [*Carl Wolf*] (B. F. 311643, 6 juin 1901).

Le récipient *a* est muni d'une paroi latérale *b* pivotant autour d'une charnière, ou amovible, dont

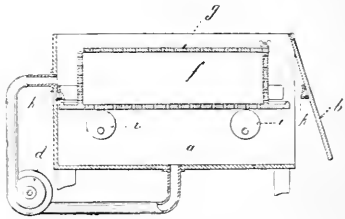


Fig. 43.

les joints sont rendus hermétiques par des moyens appropriés. La boite *f* que l'on doit introduire, de ce côté, et qui est destinée à recevoir la matière fibreuse non bobinée à teindre, est munie, d'un couvercle *g* pivotant autour d'une charnière, qui peut être pressé contre les parois de la boite et forme joint hermétique, grâce à des moyens appropriés, par exemple par des vis. La boite *f* est perforée de tous côtés, et porte des rebords qui viennent presser contre les listels formant joint *h* lorsqu'on soulève la boite par des excentriques ou cames *i*.

La pompe *d* refoule alors le liquide colorant dans l'un ou l'autre sens à travers la boite *f*, ainsi qu'à travers la matière fibreuse qui s'y trouve, et l'on obtient ainsi une teinture régulière de la matière.

MERCERISAGE. — **Procédé et appareil pour le merceri-sage des fibres végétales** [*Paul Bourcart*] (B. F. 312857, 20 juill.-14 nov. 1901).

Sur un bâti convenable *p*, sont portés par des paliers tels que *q* les axes de trois tambours *a*, *b*, *c*; *a* est le tambour merceriseur; *b* est le tambour laveur; *c* est le tambour acideur.

Ces tambours, qui ont leur base fermée par des cloisons pleines *r*, sont percés d'un grand nombre de trous sur leur surface cylindrique. Leur axe est pourvu d'ailettes 1, 2, 3... 7, 8 retiées par des cloisons *x* à la surface cylindrique intérieure. Le tambour se trouve divisé en autant de compartiments.

Une première toile sans fin *d*, dont le brin supérieur passe sur deux rouleaux 10 animés d'un mouvement de rotation dans le sens des fibres passe par son brin inférieur d'abord sous le rouleau *a* sur la surface duquel elle est appliquée, puis, de la même façon sous le rouleau acideur *c*. Dans l'intervalle, elle passe sur le rouleau laveur *b*, par-dessus la nappe de matière fibreuse et la seconde toile sans fin *e*, appliquée sur la surface de ce

tambour. Cette seconde toile *e*, animée par les rouleaux 11 d'un mouvement de rotation dans le sens des flèches, est tendue, à l'entrée de l'appareil, entre deux rouleaux *j* et *k*, puis son brin supérieur passe sous le tambour *a* en comprenant, entre lui et la toile *d* appliquée sur le tambour, la nappe de matière fibreuse *m*. Puis la toile s'élève comme l'indique le dessin, pour être tendue à nouveau, à sa sortie, entre les deux rouleaux *h* et *i*.

La matière à merceriser déroulée à l'entrée de l'appareil est conduite sur un rouleau de guidage *l* et un plateau *t* entre les deux toiles sans fin *d* et *e*; elle passe en *m'* sous le tambour *a* dans le bac *s* disposé sous ce tambour et plein de lessive caustique concentrée.

L'un des tourillons *o* du tambour *a* est creux. Il sert de logement à une boîte cylindrique fixe *z* présentant sur une de ses bases (la base intérieure) un évidement *y* correspondant à trois compartiments du tambour. A la base extérieure de la boîte est adapté un tuyau d'éva-

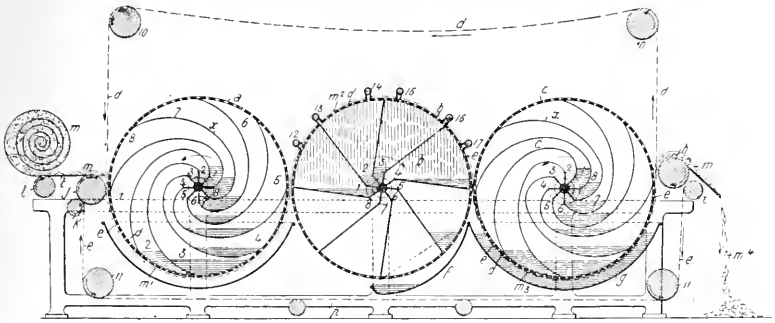


Fig. 14.

cuation *v* que l'on relie à une pompe ou à tout autre appareil d'aspiration approprié. Si l'on actionne cette pompe, on produit une aspiration dans les divers compartiments du tambour, tandis qu'ils occupent la position des compartiments 2, 3 et 4. La lessive caustique qui imprègne l'ensemble des toiles *d* et *e* et de la matière fibreuse immobilisée, interposée *m*, pénètre dans les compartiments à travers les perforations du tambour, et, après avoir exercé son action, est aspirée à travers le tourillon creux dans les divers compartiments, tandis que ces derniers se trouvent dans les positions 2, 3 et 4 de la figure. Puis elle est ramenée par la pompe dans le bac *s*.

Tandis que la nappe composée *d*-*e*-m^2 passe sur le rouleau laveur *b*, elle est lavée méthodiquement par l'eau sortant des crépines longitudinales, 12-13, 14-15, 16-17.

Le tambour *b*, de construction analogue à celle du tambour *a*, aura de préférence des cloisons intérieures droites au lieu des cloisons en spirale. Les deux tourillons de ce tambour sont creux et semblables au tourillon *o*-*z* des figures 15 et 16, mais ils sont disposés de façon que l'un d'eux aspire dans les compartiments tandis que ceux-ci occupent les positions 1 et 2 et l'autre, tandis

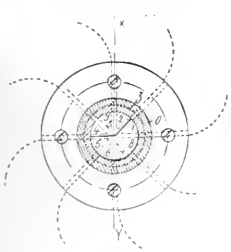


Fig. 15.

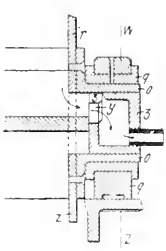


Fig. 16.

que ces compartiments occupent les positions 3, 4; il n'y a donc pas d'aspiration dans la moitié inférieure du tambour.

L'eau pure est d'abord amenée en 16 et 17, d'où elle est répandue sur la nappe (*d*-m^2-*e*) et aspirée à travers cette dernière. Cette eau ne parvient pas aux tourillons mais s'échappe par les trous de la surface du tambour et tombe dans le bac *f*; elle est à ce moment légèrement chargée en soude; elle est alors pompée dans le bac *f* et envoyée en 14 et 15, elle traverse une deuxième fois la nappe grave à l'aspiration produite à travers le tourillon de gauche, s'enrichit en soude et est évacuée par le tourillon de droite. De là elle est reprise par une pompe chauffée si on le désire et envoyée en 12 et 13 où elle est répandue une troisième fois sur la nappe, la traverse et sort par le tourillon de gauche à l'état de lessive relativement concentrée.

Ce système de lavage méthodique permet de récupérer une grande partie de la soude qui a servi au mercerisage. Le troisième tambour *c*, qui n'est pas indispensable, sert à enlever par acidage les dernières traces d'alcali. Ce tambour est une construction identique à celle du tambour *a*; le bac *g*, disposé dans ce tambour, contient de l'eau acidulée que l'on aspire à travers la nappe composée *e*-m^3-*d* et qui se trouve ainsi expulsée à travers le tourillon creux après avoir exercé son action. Après avoir quitté le tambour *c*, les deux toiles *d*, *e* se séparent et la matière fibreuse tombe en m^4 dans des paniers d'où elle est conduite au séchoir.

DIVERS. — **Perfectionnements apportés aux matières colorantes et teintures pour la production d'inscriptions et de dessins** *Steven Lin*] (B. F. 312941, 23 juill.-18 nov. 1901).

BIBLIOGRAPHIE

LEHRBUCH DER FARBENCHEMIE, von Dr GEORG, VON GEORGIEVICS, 2e édition. Leipzig et Wien, F. Deuticke.

Cet ouvrage de 450 pages forme un tout complet de la chimie des couleurs. L'auteur commence par définir les chromophores et chromogènes, il explique ce qu'est une couleur substantive, une couleur à mordants, etc. (p. 1 à 13). L'étude du goudron puis celle des principales matières premières pour la préparation des couleurs (p. 14 à 42) précède celle des couleurs.

Celles-ci sont classées dans l'ordre logique habituel : couleurs nitrosées (p. 43, 44) ; nitrées, (p. 45-48) ; et azoïques (p. 49-104 ; couleurs du thiazol (p. 105-108) ; et de l'azoxystilbène (p. 109-111) ; hydrazones (p. 113-116) et cétoneimines (p. 111-119).

Suivent les colorants dérivés d'un carbure : triphénylméthane (p. 120-162) ; xanthène (phtaléines) (p. 163-187) ; xanthone (p. 189-190) ; flavone, (p. 192-202) ; anthracène (p. 202-224). Les couleurs de quinoléine et d'acridine (p. 225-232) forment la liaison entre les précédents et l'important groupe des quinoneimines : indamines, indophénols, thiazines, oxazines, azines, safranines et indulines (p. 233-286). L'indigo arrive ensuite seul de son groupe (p. 290-305), et est suivi des couleurs sans constitution, dont les couleurs soufrées (p. 306-314).

Quelques pages (315-321) sont consacrées à l'historique de l'industrie des matières colorantes artificielles. Puis l'auteur étudie les couleurs naturelles (p. 312-347) et les couleurs minérales (348-351).

Le volume se termine par un index bibliographique très complet (352 à 436) ; uniquement consacré à la littérature allemande, et une table alphabétique (p. 437-449).

Cette nouvelle édition retrouvera le succès de la première parue en 1895, car, sous une forme concise, elle renferme tous les documents nécessaires à l'étude de la chimie pure des colorants. Ajoutons que son prix modeste (7 m. = 8 fr. 75) contribuera grandement à sa diffusion.

L'ouvrage constitue la première partie du *Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern*, dont la seconde partie, *Gespinstfasern, Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Druckerei, Appretur*, a déjà été analysée ici (*R. G. M. C.*, 1898, p. 158).

* * *

CHEMISCHE ZEITSCHRIFT. *Centralblatt. für die Fortschritte der gesamtem. Chemie*, herausgegeben von Pr Dr Felix-B. Ahrens. Verlag von S. Hissel, Leipzig.

Ce nouveau journal se propose d'être le contraire d'une publication spéciale : dans son prospectus, il indique qu'il traitera toutes les questions de l'industrie chimique à tour de rôle.

Le programme est vaste et demande un énorme travail pour pouvoir être mené à bien. Souhaitons bon courage et succès à la *Chemische Zeitschrift*.

* * *

ZEITSCHRIFT FÜR FARBEN-UND TEXTIL CHEMIE *mit einschluss der verwandten gebiete der organischen chemischen industrie und der Textil industrie*, herausgegeben von Dr Arthur Buntrock, 1902, 1re année, n° 1. Braunschweig. Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

Ce nouveau journal s'occupe, comme l'indique son titre, de la chimie des couleurs et des textiles. Plusieurs publications de ce genre ont déjà été essayées en Allemagne, et n'ont eu qu'une durée éphémère. Nous espérons que celle de M. Buntrock, très bien éditée et placée sous l'égide de savants renommés, aura un meilleur sort. C'est le souhait de bienvenue que nous formons pour elle.

ÉCHOS ET NOUVELLES

INDIGO (La récolte dans l'Inde) (*Indian Planters' Gazette of J. Soc. Dyers f. Colourists*).

D'après le premier rapport officiel, les bas prix seraient la cause d'une diminution de la surface cultivée en indigo dans le Bengale, les provinces du nord-ouest et l'Oude.

La diminution qui s'élevait l'année dernière à 20 %, dans le Bengale accuse une nouvelle chute de 11 %, et la légère amélioration de l'an passé dans les provinces du nord-ouest est effacée par une diminution de 39 % de la surface cultivée. La même tendance s'observe dans le Madras où la surface plantée en indigo reste 25 % au-dessous de la moyenne, malgré la saison favorable à la culture. Le rendement de cette année ne sera guère inférieur à celui de l'année précédente dans le Bengale ; mais on estime une réduction de 40 % dans les provinces du nord-ouest et de l'Oude, ce qui correspond à la diminution de la culture.

Dans le Béhar, la surface cultivée est de 318,800 acres à côté de 360,600 pour l'année passée ; la surface moyenne serait pour cette province de 475,400 acres.

D'après les prévisions, la récolte des cinq districts du Béhar nord s'élèverait à 82 % d'une récolte normale (54,500 maunds au lieu de 60,942) qui pourrait monter à 87 % en tenant compte des perfectionnements dans la production de l'indigo.

* * *

LE TRUST NORMAND DES BLANCHISSERIES ET TEINTURERIES.

Il n'a pas l'envergure des trusts anglais similaires, puisqu'il comprend seulement trois usines et un capital modeste de 2 millions, mais il aura peut-être pour ses actionnaires moins d'aléa et plus de solidité que ces fameux trusts dont nous avons indiqué la mauvaise situation (*R. G. M. C.*, t. **5**, 1901, p. 288.)

Donc le trust normand, dont le nom officiel est : Blanchisserie et Teinturerie normandes (anciennement, *Blanchisserie et Teinturerie de Gisors*), comprend trois maisons : la blanchisserie et la teinturerie de Gisors, ancienne maison Hartmann, la blanchisserie et la teinturerie de M. Schultz à Darnetal, et l'établissement de blanchiment et de teinture de M. Buisson fils, à Notre-Dame de Bondeville, ces deux derniers sont proches Rouen.

La nouvelle Société travaillera exclusivement à façon.

ERRATA

Oxycellulose en impression (année 1901), p. 249, 2e colonne, avant-dernière ligne, *au lieu de* :

65 c. c. soude caustique à 70° B.

lire :

65 c. c. soude caustique à 7° B.

* * *

Les noirs immédiats comme gris d'enluminage sur noir d'aniline (année 1902).

L'échantillon n° 4 a été collé à l'envers dans un certain nombre d'exemplaires. Ceux de nos lecteurs qui ont reçu ces exemplaires sont priés de décoller l'échantillon, pour le recoller du bon côté.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

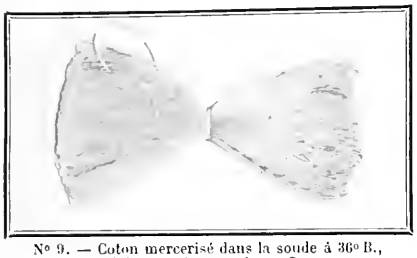
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

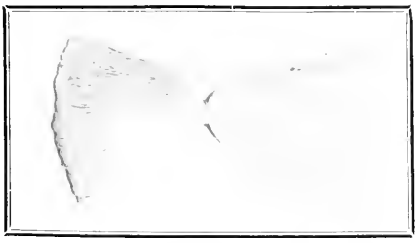
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 62 — Tome VI. — 1er Février 1902.

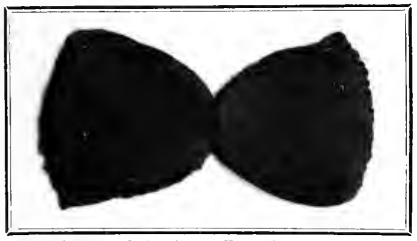
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 2.



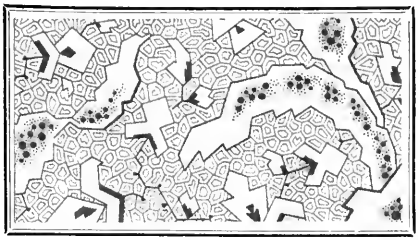
N° 9. — Coton mercerisé dans la soude à 36° B., à la température de 15° C.



N° 10. — Coton mercerisé dans la soude à 36° B., *chauffée à 90° C.*

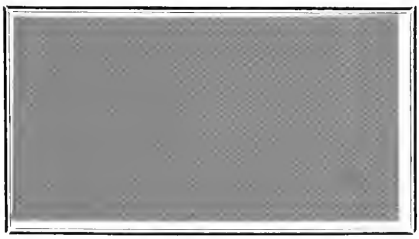


N° 11. — **Indanthrène X** sur fil de coton.

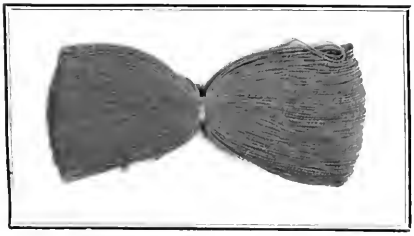


N° 12. — **Indanthrène S** imprimé sur tissu de coton.
Badische Aniline und Soda Fabrik.)

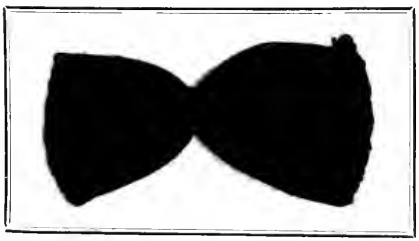
N° 13. — **Lanafuchsine 6 B** (2 0/0).



N° 14. — **Jaune solide diamine F F** (1, 5 0/0).
(Cassella et Manufacture Lyonnaise.)



N° 15. — **Gris autogène** (2 0/0).



N° 16. — **Noir autogène** 20 0/0).
(Société des Matières colorantes, Saint-Denis.)

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 63. — Tome VI — 1er mars 1902

ÉTUDE SUR LE BLEU CARMIN

Par M. P. SISLEY.

Le bleu carmin surfin ou bleu patenté est une matière colorante sulfonée, dérivée du triphénylméthane, dont les teintures sur soie et sur laine possèdent la propriété de ne pas se décolorer lorsqu'on les traite par les alcalis dilués.

Cette matière colorante, découverte en 1888, par Hermann, se prépare suivant le brevet de Meister Lucius et Brüning (1) en condensant la métanitrobenzaldéhyde avec la diéthylaniline. La leucobase nitrée ainsi obtenue est réduite et le groupement NH^2 est transformé en OH au moyen de la réaction diazoïque, on obtient ainsi la leucobase du vert éthyle métahydroxylé.

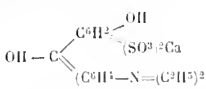
Cette leucobase est sulfonée et ensuite transformée en matière colorante par oxydation au moyen de PbO^2 en présence de l'acide sulfurique dilué.

Le produit commercial est le sel de calcium.

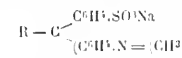
La propriété que possède cette couleur de résister aux alcalis, a fait l'objet de nombreuses controverses.

On a d'abord attribué cette propriété à la présence du groupe OH en méta par rapport au carbone méthanique.

Cette opinion a été soutenue par M. Prud'homme (2) qui attribuait au bleu patenté la formule carbinolique suivante :



alors qu'il attribue aux autres colorants sulfonés du triphénylméthane virant aux alcalis, tels que le vert Helvétia, par exemple, la formule :



R étant un radical acide tel que Cl, SO^4H, etc.

(1) D. R. P. 46384 du 18 août 1888.
(2) *Bull. Soc. chim. Paris*, 1895, p. 905.

M. Prud'homme basait son opinion sur le fait que les sels du vert éthyle métahydroxylé, donnaient par l'ammoniaque un précipité vert, lequel, séché dans le vide, se dissolvait dans l'alcool en vert intense; ce qui semblait indiquer que la base même était colorée.

Mes expériences personnelles confirment dans une certaine mesure celles de M. Prud'homme, en ce sens que la base du vert éthyle métahydroxylé peut être isolée comme il l'indique avec la coloration caractéristique de ses sels, elle se dissout même dans le toluène en vert et peut être purifiée à l'aide de ce dissolvant, cependant un excès d'alcali transforme cette base en sa modification incolore avec une grande facilité. Des phénomènes analogues se passent avec le vert éthyle non hydroxylé, et en comparant ces deux colorants, on constate seulement que la forme colorée de la base du vert éthyle est un peu moins stable que celle du vert hydroxylé.

Ceci n'a rien d'étonnant; on savait déjà que la forme colorée de la rosaniline est plus stable que celle de la base du violet cristallisé.

Les teintures sur soie du vert éthyle et de son dérivé métahydroxylé, lesquelles sont plus jaunâtres, se décolorent instantanément lorsqu'on les plonge dans l'ammoniaque, alors que celles obtenues avec le bleu carmin ne se décolorent pas. On ne peut donc pas, comme l'a fait M. Prud'homme, attribuer au bleu carmin sa solidité particulière à la présence du groupement OH en méta.

Les travaux de Suais (1), puis de Sandmayer (2), ont du reste démontré, depuis, que cette propriété était due à la présence d'un groupement SO^3H en ortho par rapport au carbone méthanique. Ces deux chimistes ont, en effet,

(1) Pli cacheté déposé à la Société industrielle de Rouen, le 25 novembre 1893, sous le n° 387, ouvert le 11 décembre 1896 (*R. G. M. C.*, 1897, p. 42).
(2) Sandmayer et J. R. Geigy, D. R. P. 89397, 19 février 1896 (*Monit. scient.*, 1897, p. 67).

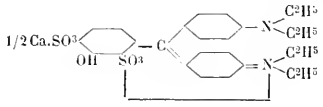
préparé à l'aide de l'orthosulfobenzaldéhyde le vert malachite et le vert éthyle orthosulfoné. Ces deux matières colorantes, quoique ne renfermant pas de groupement OH, possèdent, au même titre que le bleu carmin la solidité aux alcalis.

Cette propriété étant connue, on a pu réaliser un grand nombre de synthèses qui ont donné naissance à une série de matières colorantes jouissant de cette précieuse propriété.

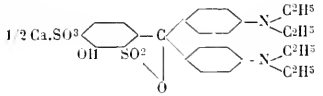
Em. et Hugo Erdmann (1) ont de plus démontré que le bleu carmin n'était pas comme on pouvait le croire un sel neutre, mais bien un sel dans lequel deux molécules de matière colorante se combinent avec une seule molécule de métal diatomique sans être pour cela un sel acide, car, traité par l'eau de baryte, puis par l'acide carbonique, le bleu carmin conserve la même composition.

On a émis deux hypothèses pour expliquer ces faits.

Dans la première, on admet qu'il y a liaison entre le groupe sulfo en ortho et l'azote d'un des groupements NR^2 qui deviendrait pentavalent :



Dans la seconde, on admet que le groupe sulfo en ortho s'anhydrise avec l'OH du carbinol produit au moment de l'oxydation en donnant une liaison sultonique :



La première de ces hypothèses permet de donner la formule quinonique au colorant, mais ne fait pas comprendre la résistance spéciale aux alcalis. La seconde l'expliquerait mieux, car on conçoit que la liaison sultonique puisse offrir une résistance particulière à la saponification, mais elle n'est pas conciliable avec la formule quinonique et est au contraire en harmonie avec les vues de M. Rosenthiehl sur la constitution des colorants du triphénylméthane.

Les expériences que j'ai faites avec le bleu carmin m'ont montré que l'acide libre de ce colorant peut exister sous deux modifications : une modification colorée et une modification incolore, tout comme la base du composé non sulfoné. C'est, je crois, le premier exemple observé avec un colorant sulfonique du triphénylméthane.

Pour préparer l'acide libre du bleu carmin, j'ai eu recours à la méthode que j'ai déjà décrite pour la préparation de l'acide libre du ponceau cristallisé (1) et qui consiste à décomposer le sel de calcium par l'acide sulfurique en solution alcoolique.

Pour préparer le sel de calcium pur, on peut partir du produit commercial, lequel dans son plus grand état de concentration est encore coupé d'une assez forte proportion de sulfate de sodium. Si on traite ce produit commercial par l'alcool on obtient un précipité de $CaSO^4$. Ce corps n'est pas une impureté de fabrication comme l'indique M. Prud'homme (2), mais provient de la réaction du sulfate de sodium du coupage sur la matière colorante qui est un sel de calcium et qui, sous l'influence de l'alcool, se transforme en sel de sodium. Cette double décomposition est en tout point identique à celle que j'ai indiquée pour le ponceau cristallisé (3).

Pour le purifier, on traite 200 grammes du produit commercial par 4 litres d'alcool à 45° et on y ajoute à l'ébullition 300 centimètres cubes de solution de chlorure de calcium à 30 %, on filtre bouillant pour séparer $CaSO^4$ et laisse cristalliser par refroidissement.

Une deuxième cristallisation du produit dans l'alcool à 45° permet de l'obtenir tout à fait pur. Il se présente sous forme de jolis prismes à reflets mordorés, indigo par transparence.

Ce sel ne renferme pas d'alcool de cristallisation.

Soumis à l'analyse, il m'a donné :

$(C^{27}H^{31}N^2S^2O^7)^2Ca$ $14H^2O$ PM = 1410

	Calculé.	Trouvé.
H^2O	17,87	17,85
N	3,97	3,95
S	9,78	9,40
$CaSO^4$	9,64	10,02

Ce sel recristallisé dans l'eau donne un autre hydrate qui se présente en lamelles bleu indigo par transparence, vert bronzé par réflexion, il donne à l'analyse :

$(C^{27}H^{31}N^2S^2O^7)^2Ca$ $10H^2O$ PM = 1322

	Calculé.	Trouvé.
H^2O	13,55	13,65
CaO	4,18	4,30
N	4,21	4,15

Ces deux sels desséchés à 140° possèdent la curieuse propriété de reprendre, lorsqu'on les abandonne à l'air (en 36 à 48 heures) la totalité de leur eau de cristallisation. Le sel à 14 molécules reprend exactement 17,5 — 17,8 % d'eau et le sel à 10 molécules, 13,5 — 13,6.

On peut répéter plusieurs fois l'expérience de la dessiccation et de la reprise de poids sans que les nombres varient et sans qu'il y ait identité entre les deux formes cristallines.

Il semblerait donc qu'il y ait une différence entre les sels anhydres provenant des deux formes cristallines.

(1) *Lieb. Ann. chim.*, **294**, p. 376-392, 23 janvier 1897.

(1) *Bull. Soc. chim. Paris*, 1901, p. 873 ; *R. G. M. C.*, 1901, p. 261.

(2) *Bull. Soc. chim. Paris*, 1895, p. 906.

(3) *Bull. Soc. chim. Paris*, 1901, p. 875 ; *R. G. M. C.*, 1901, p. 261.

Nous avons vu que l'on passait facilement du sel à 14 molécules d'eau au sel à 10 molécules. On peut également revenir au sel à 14 molécules, à partir du sel à 10 molécules en faisant cristalliser ce dernier dans l'alcool à 45°.

La solubilité des deux sels est différente : 1 litre d'eau dissout à 18° C., 2 gr. 09 du sel à 15 molécules et 3 gr. 68 du sel à 10 molécules.

Acide libre du bleu carmin. — Pour le préparer on dissout 50 grammes du sel de calcium dans un litre d'alcool à 93°, puis on ajoute à l'ébullition 35 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 % ce qui est la proportion théorique. On jette sur filtre pour séparer le sulfate de calcium qui, lavé à l'alcool, est séché, calciné et pesé. Trouvé 4 gr. 90, théorie 4 gr. 82. La décomposition est donc totale.

Par refroidissement, la liqueur filtrée qui est vert bleuâtre laisse déposer de fines aiguilles jaune clair qui constituent l'acide libre.

Soumis à l'analyse, il m'a donné :

$C^{27}H^{32}N^2S^2O^{14}$ $5H^2O$ PM = 650

	Calculé.	Trouvé.
H^2O	13,84	14,15
N	4,31	4,29
S	9,84	9,67

L'acide libre du bleu carmin se dissout dans l'alcool et dans l'eau en vert bleuâtre ; par dilution la teinte devient de plus en plus bleue et à la teneur de 0 gr. 08 par litre, la transformation en la modification colorée est complète, la solution aqueuse examinée au colorimètre est alors identique à celle obtenue avec la quantité équimoléculaire de l'un quelconque de ses sels.

Tous les essais que j'ai faits pour isoler à l'état de pureté la forme colorée ont échoué. On obtient des cristallisations plus ou moins colorées, mais elles sont toujours souillées d'une forte proportion de la forme incolore.

L'acide libre du bleu carmin est un acide énergique capable de décomposer les sels minéraux avec formation des sels correspondants de cet acide et mise en liberté de l'acide minéral. J'ai déjà démontré que les acides sulfoniques des colorants oxyazoïques jouissaient de la même propriété (1) ; il en est encore de même de l'acide indigo disulfonique et cette propriété doit être commune à un grand nombre de colorants sulfonés.

En utilisant cette propriété, j'ai pu préparer un grand nombre de sels du bleu carmin parmi lesquels le sel de magnésium et de protoxyde de fer que l'on obtient en faisant agir l'acide libre du bleu carmin sur les sulfates de magnésium ou de protoxyde de fer. Ils cristallisent très facilement.

Sel de protoxyde de fer. — Belles lamelles cristallines bleu indigo par transparence, noir-bleu verdâtre par réflexion. Répond à la formule :

$(C^{27}H^{31}N^2S^2O^7)^2Fe$ $12H^2O$ PM = 1390

	Calculé.	Trouvé.
H^2O	15,55	15,72
N	4,03	4,10
Fe^2O^3	5,75	5,65

Sel de magnésium. — Ressemble au sel de fer, répond à la formule :

$(C^{27}H^{31}N^2S^2O^7)^2Mg$ $6H^2O$ PM = 1250

	Calculé.	Trouvé.
H^2O	8,64	8,40
MgO	3,20	2,89
N	4,48	4,50

Desséché à 140°, il perd la totalité de son eau de cristallisation et abandonné à lui-même pendant 48 heures, il reprend 12 molécules d'eau au lieu de 6.

ÉTUDES SUR LA TEINTURE DES COTONS EN NOIR D'ANILINE

Par M. Francis BELTZER, ingénieur-chimiste E. I. R.

Introduction

« Le noir d'aniline », voilà certainement un sujet, qui, aux yeux de beaucoup de techniciens, paraîtra bien vieux pour qu'on puisse essayer d'en faire encore une actualité. Malgré son ancienneté cependant, il restera longtemps nouveau, car les perfectionnements dont ces méthodes de teinture sont susceptibles sont encore nombreux ; comme d'ailleurs, tous ceux relatifs à la production de couleurs dont le *modus faciendi* est resté en quelque sorte à l'état empirique.

Les recherches scientifiques sur ses divers modes de formation n'ont abouti à aucun résultat définitif, et les formules de constitution des noirs d'aniline sont encore à l'état embryonnaire.

Il en sera probablement longtemps ainsi, car ces colorants ne sont pas « unité », mais constituent toute une série de termes d'oxydation, à divers degrés, des divers sels d'aniline, et de plus avec les divers oxydants employés. — Suivant ces oxydants en effet, les noirs obtenus sont plus ou moins intenses, et plus ou moins solides, à égalité de sel d'aniline employé. L'emploi des divers sels métalliques oxydants interviennent encore favorablement pour la nuance à obtenir (sels de cuivre, de fer, de manganèse, de vanadium, de cérium, etc., bichromates alcalins, chlorates alcalins, etc.). Le mode de

(1) *Bull. Soc. chim. Paris*, 1901, p. 873 ; *R. G. M. C.*, 1901, p. 261.

teinture fait aussi varier considérablement la nuance. En général, les constantes physiques (la température en particulier) interviennent pour la qualité et l'intensité du noir à obtenir. Les vaporisages, savonnages, lavages, séchages après teinture, sont également autant de causes à envisager pour la diversité des nuances, la solidité, le degré d'inverdissabilité, etc.

Ce sont pour ces raisons multiples, qu'en général le praticien qui possède une formule bien établie pour fabriquer un noir d'aniline, dont il a toute satisfaction, ne changerait pas, même sensiblement, sa méthode de faire, ni les proportions de matières premières qu'il emploie habituellement, convaincu que s'il touchait à la plus petite de ces conditions, la qualité ou la nuance de son noir varierait certainement. On pourrait objecter qu'il y a là une routine du métier, ou qu'il en est de même pour beaucoup de nuances; mais tandis, que la plupart de ces dernières peuvent facilement se retoucher ou se réparer en partie, le noir d'aniline par son *incomparable solidité* (en même temps un défaut et une qualité) ne peut, dans la majorité des cas, être ramené.

Je ne passerai pas en revue dans cette étude, toutes les méthodes de fabrication du noir d'aniline, chose qui me serait d'ailleurs impossible. J'apporterai simplement une contribution à cette importante question, par les résultats que j'ai acquis dans une longue pratique de cette fabrication, et par quelques expériences inédites de laboratoire et d'atelier.

Méthode. — D'une façon générale, il existe deux grandes méthodes de fabrication bien distinctes des noirs d'aniline :

1° La méthode en bain plein;

2° La méthode dite d'oxydation.

Ces deux méthodes, quoique différentes au point de vue fabrication, reposent toujours sur le même principe général : *Oxydation dans certaines conditions et avec divers agents appropriés, d'un sel d'aniline convenable.*

Historique. — Runge et Fritzsche, en 1834, signalèrent pour la première fois la formation de cette couleur. Gerkin, en 1856, l'étudia et la désigna sous le nom d'Indisine. Crace Calvert, en 1860, l'appliqua sous le nom d'*Emeraldine*, et enfin Lightfoot, en 1863, créa l'industrie du noir d'aniline.

Depuis cette époque, de nombreux savants s'occupèrent de cette question et perfectionnèrent cette industrie, citons brièvement MM. Lauth, Scheurer-Kestner, Kopp, Jules Persoz, Camille Kœchlin, Rosemtiehl, etc., etc. (Voir les divers ouvrages qui traitent de ces questions pour la partie historique et technique : les ouvrages de Nœlting, les divers comptes rendus des sociétés chimiques, sociétés industrielles, etc.)

On peut obtenir un noir d'aniline par oxydation directe ou électrolyse d'un sel d'aniline (le sulfate par exemple), ou par l'action des corps oxydants tels que les composés oxygénés du chlore, les bichromates alcalins, etc.

Les analyses de ces noirs indiquent qu'ils dérivent de l'aniline par deshydrogénation; plusieurs formules ont été proposées par Kayser, Nietzki, Goppelsrœder, etc., mais aucune n'a pu être adoptée définitivement.

On pense que ces corps appartiennent à la série des Indulines, mais, comme nous le faisions remarquer dès le début, il est peu probable, actuellement, que l'on obtienne des résultats indiscutables dans la détermination de leurs formules de constitution.

Quoiqu'il en soit, et en l'absence de données scientifiques certaines, nous traiterons la question comme il convient, c'est-à-dire d'une façon absolument empirique, nous attachant surtout aux résultats d'expérience, plutôt qu'escompter d'avance, théoriquement, les actions de tels ou tels composés.

1° TEINTURE EN NOIR D'ANILINE EN BAIN PLEIN

Généralités. — Cette méthode consiste à manœuvrer les cotons filés ou tissus, dans le bain de teinture, composé d'une solution d'un sel d'aniline et des divers oxydants appropriés.

Composition des bains. — La composition des bains de teinture a très peu varié depuis 1863, et malgré les nombreux brevets qui ont été pris sur cette question. Le premier brevet de M. Bobœuf prescrit déjà de passer les tissus ou filés de coton dans des solutions diluées de bichromate de potasse et chlorhydrate d'aniline, en ajoutant un acide pour faire monter la nuance, c'est encore actuellement la méthode employée. Dans l'intervalle, une foule d'autres brevets font intervenir, dans la composition du bain, divers sels métalliques, tels que chlorures ferriques, chlorure de chrome, chlorure de nickel, bichlorure de cuivre, sulfate ferreux, sels de vanadium, sels de cérium, chlorates de potasse, etc., mais aucun n'a vécu, et on est revenu simplement aux deux seuls agents primordiaux indiqués par Bobœuf, savoir un sel acide d'aniline et un bichromate alcalin.

Mode opératoire. — Le mode opératoire n'a pas varié beaucoup plus; on opère soit froid, soit chaud. Dans le début, il consistait en passages alternatifs des cotons dans la solution de sel d'aniline simple ou combiné avec divers sels métalliques, puis dans la solution acide de bichromate.

Bobœuf décrit déjà, dès ce début, la teinture en un seul bain avec sel d'aniline, acide et bichromate; c'est toujours encore actuellement le mode employé.

Inverdissabilité. — Jusqu'à ces derniers temps, la plupart des noirs obtenus présentaient l'inconvénient grave de verdir assez rapidement sous l'action des divers agents atmosphériques (au contact de l'air, ou de corps

réducteurs tels que : oxyde de carbone, acide sulfureux, etc.). En 1876, MM. Kœchlin frères déposèrent un pli cacheté pour rendre inverdissables les noirs d'aniline ordinaires par leur passage dans un bain dont la composition était la suivante :

(1) Sulfate ferreux	20 k.
Bichromate de soude	5 k.
Acide sulfurique 66° B	17 lit.
Eau	65 lit.
(2) Bichromate de soude	3 k. 500
Acide sulfurique	1 k.
Eau	10 lit.

Pour 500 lit. d'eau, on ajoutait 5 lit. de la solution (1) et 2 lit. de la solution (2) ; on entrait les cotons, chauffait à 75° C., et manœuvrait 3/4 d'heure. On lavait et savonnait.

M. Renard indiqua depuis, un procédé à froid en un seul bain avec les proportions suivantes pour 100 k. de coton :

(1) Acide chlorhydrique	18 k.
Acide sulfurique	20 —
Aniline	9 —
Sulfate ferreux	10 —
Eau	100 lit.
(2) Bichromate de soude	17 k.
Eau	50 lit.

A 1000 lit. d'eau, on ajoutait 50 lit. de la solution (1) et 25 lit. de la solution (2), puis on entrait les cotons pour 100 k. à froid, manœuvrait 1 heure environ, levait et on ajoutait la seconde partie des solutions (1) et (2), abattait et on manœuvrait encore environ 1 h. 1/2, la durée de l'opération totale était de 2 h. 1/2 environ, toujours à froid, la teinture terminée, on lave, savonne et sèche.

Ces deux procédés donnaient des noirs plus solides sous le rapport pratique de l'*inverdissabilité*. A la vérité, celle-ci n'existe pas d'une manière absolue, et tous les noirs d'aniline sont plus ou moins verdissables suivant le temps ou dans une atmosphère assez chargée de vapeurs sulfureuses ; c'est d'ailleurs un des moyens de le reconnaître pratiquement et rapidement sur tissus ou filés.

Procédés actuels. — Actuellement, *la composition des bains* se résume aux deux sels d'aniline. Sulfate ou chlorhydrate et aux bichromates alcalins de soude ou de potasse. Le bichromate de soude est même le seul à peu près employé industriellement en raison de son prix moins élevé. La teinture, *en un seul bain*, se fait à chaud ou à froid.

Les proportions quantitatives des sels d'aniline et bichromate de soude peuvent varier assez sensiblement pour l'obtention de noirs plus ou moins intenses.

Chaque industriel a pour ainsi dire sa formule propre de laquelle il sort le moins possible.

Pour obtenir un bon résultat comme noir, il faut avoir soin de débouillir les cotons à l'eau pure simplement et non dans les lessives alcalines. Dans ce dernier cas, il faudrait, avant la teinture, opérer un passage en acide suivi de lavages de façon à éliminer toutes traces d'alcali qui pourraient encore imprégner les fibres. Comme économie, il y a avantage marqué à opérer la teinture en bains aussi courts que possible pour réaliser, à égalité d'intensité de nuance, une diminution maximum dans le pourcentage des matières premières employées.

Lorsque l'opération de la teinture s'effectue à chaud, on emploie surtout le chlorhydrate d'aniline seul ou mélangé au sulfate ; à froid, on emploie généralement le sulfate seul.

(*A suivre.*)

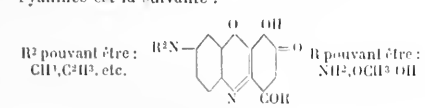
NOTE SUR LES GALLOCYANINES ET LEURS DÉRIVÉS (1)

Par M. Charles VAUCHER.

Il est curieux de constater que si, en 1881, il y a vingt ans, on connaissait déjà la gallocyanine typique découverte par Horace Kœchlin, ce n'est relativement que depuis peu d'années que les colorants de cette classe sont devenus nombreux et importants. Dans les ouvrages spéciaux, Schultz et Julius, par exemple, onze dérivés de ce groupe sont décrits ; cependant, dans le commerce, il en existe bien davantage.

J'ai donc cru intéressant de faire un résumé sur ce sujet.

Comme on le sait, la formule générale des gallocyanines est la suivante :

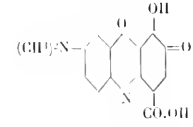


(1) *Bullet. Mulhouse*, 1901, p. 403.

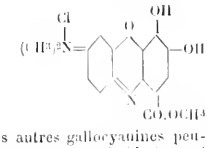
Parmi les gallocyanines, dérivant de la diméthylaniline ou de la diéthylaniline, on connaît les suivantes :

Nitrosodiméthylaniline agissant sur :

Acide gallique, donne *Gallocyanine ordinaire.*



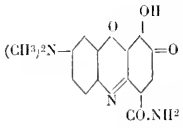
Éther gallique donne *Prune* (1).



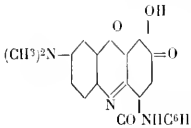
(1) Le prune ainsi que les autres gallocyanines peuvent être formulées à l'état de sels (quinonimides), aussi bien qu'à l'état de bases (quinones).

Nitrosodiéthylaniline agissant sur :

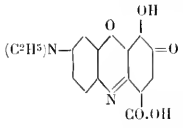
Acide gallique, donne *Gallamine.*



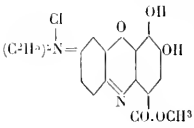
Gallanilide, donne *Violet gallanilique R.*



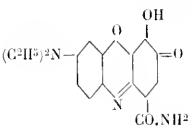
Acide gallique, donne *Inconnu dans le commerce.*



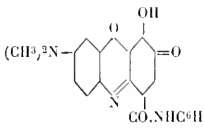
Éther gallique, donne *Inconnu dans le commerce.*



Acide gallamique, donne *Coréine 2R.*



Gallanilide, donne *Violet gallanilique B.*



Les gallocyanines, ayant une nature franchement quinonique, peuvent être combinées non seulement avec l'aniline ou autres amines aromatiques, elles réagissent encore facilement dans un grand nombre de cas et, ces dernières années, on a découvert que les produits obtenus par l'action de certains phénols de l'acide sulfureux, des réducteurs, présentent de l'intérêt au point de vue de leurs applications. Par l'une quelconque de ces dernières réactions, il se forme des corps leuconiques dont la constitution, sauf pour les leucogallocyanines, n'est pas encore déterminée.

Avec les phénols, qui peuvent être sulfoniques ou non, la condensation s'effectue le mieux en présence d'acide, les produits de réaction sont des corps peu colorés en eux-mêmes, mais qui s'oxydent facilement; leurs solutions, dans l'acide sulfurique concentré, présentent une coloration brunâtre pâle, virant au bleu intense par l'addition d'une petite quantité d'oxydant.

Avec l'acide sulfureux, ou mieux sous forme de bisulfite ou de sulfite neutre de soude, en opérant à chaud et sous pression, les gallocyanines se transforment en produits peu colorés, généralement gris ou verdâtres, facilement oxydables surtout en présence d'alcali et dont les solutions dans l'acide sulfurique concentré présentent un dichroïsme variant du vert jaunâtre au rouge vineux. Ces corps sulfités renferment, à côté du leucodérivé simple, l'acide monosulfonique de la gallocyanine correspondante, en quantité variant selon le mode de fabrication; c'est à la présence de ce dérivé sulfonique que sont dues les nouvelles propriétés de ces colorants. Cette réaction est tout à fait semblable à celle des sulfites sur les quinones et les quinonoximes; ainsi, la trichloroquinone, traitée à chaud par le sulfite neutre de potassium, donne l'acide trichlorhydroquinonesulfonique; le nitroso-β-naphtol, traité par le bisulfite, donne l'acide aminonaphtolsulfonique; il y a, en même temps, réduction et sulfonation.

Avec les réducteurs neutres, acides ou alcalins, les gallocyanines sont réduites à l'état de leucogallocyanines, dont les réactions montrent certaines analogies avec les dérivés obtenus par les sulfites. Les leucogallocyanines sont beaucoup plus solubles que les gallocyanines dont elles dérivent. Elles ont, en outre, une propriété intéressante : on a longtemps cherché à préparer les gallocyanines sulfoniques, mais les procédés habituels de sulfonation, acide sulfurique fumant ou non, ne donnent pas de résultat satisfaisant. Par contre, en partant des leucogallocyanines, on y arrive facilement et les corps ainsi obtenus donnent, par oxydation, les gallocyanines sulfoniques. Ces dernières se préparent également par un autre procédé, consistant à oxyder les combinaisons sulfitées des gallocyanines.

Outre les dérivés sulfoniques ci-dessus, on connaît encore, depuis longtemps, les produits d'addition bisulfitiques analogues à ceux qu'on avait préparés dans d'autres familles, tels que : céruléine, bleu d'alizarine, noir d'alizarine, etc.

Pour faire suite à ce qui précède, concernant le caractère chimique de ces différents groupes, j'en citerai quelques applications.

Nous venons de voir que ces réactions avaient un intérêt scientifique, elles ont aussi leur importance technique, car la plupart des gallocyanines servant comme matières premières dans la fabrication de ces colorants n'offraient, jusqu'ici, aucune ressource pratique. Les dérivés des gallocyanines et des phénols, ou des sulfites, ou des réducteurs, ainsi que leurs produits d'oxydation, présentent, grâce à leur solubilité et à leur constitution chimique différente, des particularités nouvelles dans leur fixation sur fibres végétales et animales.

Industriellement, c'est la laque de chrome, de toutes ces couleurs, qui présente le plus d'intérêt; les nuances les plus verdâtres sont fournies par les combinaisons anilidées.

Les corps leuconiques obtenus par condensation des gallocyanines et des phénols (phénocyanines) sont des colorants spéciaux pour l'impression du coton; leur laque de chrome, remarquablement vive, résiste bien à la lumière.

Les gallocyanines sulfitées (acides sulfoniques des leucogallocyanines), donnent des nuances plus bleues et plus solides que celles obtenues avec les gallocyanines primitives. A ce groupe appartiennent les chromocyanines, dont M. Albert Scheurer a étudié les propriétés tinctoriales (*Revue générale des matières colorantes*, mai et juillet 1899). En ce qui concerne la teinture sur laine chromée, et à part les propriétés de bonne égalisation et de pénétration facile, les gallocyanines sulfitées ont, au foulon, la supériorité

de ne pas teindre la laine blanche, défaut qui se présente pour certaines gallocyanines. Les gallocyanines sullitées qui dérivent de la gallanilide se distinguent des précédentes par une solubilité plus grande; en teinture sur laine non mordancée et fixation ultérieure au fluorure de chrome, elles fournissent des nuances solides au soufre et à la carbonisation.

Les avantages indiqués à propos des gallocyanines sullitées se retrouvent dans la classe des leucogallocyanines. Les chlorhydrates de ces leucodérivés sont plus solubles dans l'eau que les chlorhydrates des gallocyanines servant à leur préparation. Dans leurs applications sur coton, et par ce fait même de solubilité parfaite, ces colorants conviennent mieux que les combinaisons bisulfitées des gallocyanines, pour les articles foulardés, puis rongés au chlorate-prussiate.

Quant aux leucogallocyanines sulfoniques, et d'après ce que nous venons de voir, leurs applications sont semblables à celle des gallocyanines sullitées.

Colorants brevetés dans la famille des gallocyanines.

				Brevets allemands n°
1884	*Gallocyanine*	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique (Horace Koechlin)	L. Durand, Huguenin et Cie.	19580
1887	*Prune*	Action du chlorhydrate de nitrosodimethylaniline sur l'éther methylgallique	Kern et Sandoz.	45785
1889	*Bleu gallamine*	Action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique	Geigy.	48996
1889	*Violet gallanique*	Action des dérivés nitrosés de diméthyl-, diéthyl-, méthyléthyl-, éthylamylaniline sur la gallanilide et trans-formation éventuelle en acide sulfonique	Industrie chimique	50998
1889	*Bleu Dauphin*	Sulfonation de la gallocyanine anilidée découverte Nietzki	Kern et Sandoz.	55942
1890	*Indigogallanilique PS*	Certificat d'addition au brevet violet gallanilique, demande formulée par L. Durand et Huguenin, concessionnaires dudit brevet	L. Durand, Huguenin et Cie.	56991
1891				
1892		Action des amines primaires et secondaires de la série grasse sur la gallocyanine	—	57459 / 64387
1893	*Coréine 2R*	Action des sels des dialcoylamiuoazobenzènes sur l'acide gallamique	—	76937
1893	*Bleu céleste*	Action du chlorhydrate de nitrosodiethylaniline sur l'acide gallanique	Fr. Bayer et Cie.	
1893 / 1894	*Gallazines*	Action de certains phenols sulfoniques sur les gallocyanines et oxydation ultérieure	L. Durand, Huguenin et Cie.	77452 / 79839
1893 / 1895	*Phénoxyazines*	Action de la résorcine sur les gallocyanines	—	77452 / 84775
1894	*Gallocyanines sulfoniques*	Action des acides bisulfoniques des dialcoylamino-azobenzènes sur l'acide gallique	—	86434
1895	*Vert gallanilique*	Nitration de l'indigogallanilique PS	—	86415
1895	*Coréine 4B*	Anilidation et sulfonation de la coréine 2R	—	87935
1898	*Gallocyanines sulfitées*	Action de l'acide sulfureux, libre ou combiné, sur les gallocyanines	—	104625
1898	*Gallocyanines leuconiques*	Action des réducteurs acides ou alcalins sur les gallocyanines	—	108559
1900	*Sulfoalphylgallocyanines*	Action des sulfochlorures aromatiques sur la gallocyanine ou ses dérivés immédiats et ses produits de condensation avec les amines et les phénols	Sandoz et Cie.	117587
1900	*Gallocyaninessulfoniques*	Sulfonation des leucogallocyanines et, par oxydation de ces dérivés, obtention des gallocyanines sulfoniques	L. Durand, Huguenin et Cie.	118393
1900	*Gallocyananilidesleucosulfoniques*	Action de l'acide sulfureux libre ou combiné sur les gallocyanines obtenues au moyen des nitrosoalkylanilines et de la gallanilide et ses homologues	—	116394

RAPPORT SUR LE TRAVAIL PRÉCÉDENT [1]

Par M. E. NOELTING.

Le travail de M. Charles Vaucher, que vous avez soumis à mon examen, nous fournit des renseignements peu connus et fort intéressants sur l'importante famille des gallocyanines.

A la gallocyanine primitive, au bleu gallamique, au bleu céleste (coréine), au prune et au bleu dauphin, utilisés depuis longtemps dans l'industrie, est venue s'ajouter toute une série de colorants nouveaux, possédant, au point de vue tinctorial, des propriétés très precieuses. Tous ces nouveaux colorants sont l'œuvre de la maison Durand, Huguenin et Cie, comme vous le voyez par la liste de brevets annexée au mémoire de M. Vaucher.

Les réactions employées pour les obtenir sont multiples :

1° *La réduction.* On savait, depuis longtemps, que les gallocyanines donnent des leucodérivés facilement oxydables, mais on ne s'était pas rendu compte de l'intérêt que présentent ces leuco plus solubles au point de vue de l'application. Elles permettent d'obtenir des tons beaucoup plus nourris, surtout quand la gallocyanine primitive est peu soluble.

2° *La sulfonation.* Pour la teinture de la laine, certaines gallocyanines sont trop peu solubles et

1. *Bullet. Mulhouse*, 1901, p. 502.

possèdent des propriétés trop peu acides pour bien se fixer. On avait essayé de remédier à cet inconvénient en les sulfonant. La sulfonation directe, toutefois, ne réussit pas dans beaucoup de cas. Par contre alors, les leucodérivés se laissent sulfoner sans difficulté. Ces sulfoleuco peuvent être employées directement et oxydées lors de leur application sur la fibre même, ou bien on les oxyde à l'état de colorants sulfonés qui sont alors teints comme les colorants acides à mordants ordinaires. Le premier procédé s'applique plus particulièrement au coton, le second à la laine.

La sulfonation peut s'effectuer aussi par l'action directe des sulfites et des bisulfites sur les gallocyanines, à chaud et sous pression.

3° *L'action des phénols.* Les phénols ont la propriété intéressante de s'unir aux gallocyanines en fournissant des leucodérivés de corps de constitution encore inconnue; les leuco imprimés sur coton donnent, par oxydation au vaporisage, les colorants correspondants. Sous le nom de « phénocyanines », ces dérivés se sont fait une place importante dans l'indienne, grâce à leur vivacité et à leur solidité.

NOUVELLES COULEURS

Noir Pyrol B (*Leonhardt*).

Ce noir sulfuré, d'après les fabricants, se ferait remarquer par son bon rendement. 8 % suffirait pour donner un noir bien corsé. La teinture des écheveaux s'opère en dissolvant le noir dans une fois et demie son poids de sulfure de sodium, ajoutant au bain 10 % de soude calcinée, et 60 à 70 % de sel marin. On entre le coton au bouillon et on l'y laisse pendant 1 heure: au début on lisse trois fois de suite en ayant soin de maintenir les écheveaux complètement immergés. En passant, après la teinture, en bain d'alun à 4 % le noir deviendra bleuâtre. Si l'on veut augmenter encore la solidité du noir, on traitera le coton pendant 1/2 heure à 75-80°C. dans un bain renfermant 2 % bichromate, 4 % alun, 3 % ac. acétique, 6° B.

Les bains ne s'épuisent pas et peuvent être conservés.

Pour obtenir du gris on dissout le colorant comme ci-dessus, ajoute au bain 10 % soude calcinée et entre le coton à froid en montant lentement à l'ébullition et lissant *en dehors* du bain. Pendant la teinture on ajoutera, en plusieurs fois, 10 à 15 % de sel marin.

Sur pièces, on obtiendra un noir bien garni avec le bain suivant: 10 % noir pyrol, 15 % sulfure de sodium, 10 % soude calcinée, 60 % sel marin. On tient au bouillon, aux jiggers ou au foulard; après teinture, on exprime fortement, lave à grande eau et passe en bain d'alun à 5 %, rince à nouveau et sèche.

Il est à recommander, pour la teinture avec le noir pyrol, de ne pas employer de cuivre soit nu, soit étamé, et d'éviter la vapeur directe pour le chauffage du bain.

Brun Pyrol G (*Leonhardt*).

Le brun Pyrol est un nouveau colorant de la classe du précédent. On l'applique de la même façon, mais on peut lisser au-dessus du bain, on teint à 95° C. Ce colorant attire fortement les couleurs basiques, et on peut remonter sa nuance avec elles. La nuance devient plus foncée par un traitement à froid, au sulfate de cuivre (1 %), la solidité à la lumière, déjà bonne par teinture directe, se trouve encore augmentée.

Le brun Pyrol s'applique sur les tissus comme le noir; avec 8 % de colorant, 1 heure au bouillon, on a un beau brun, qu'un savonnage, après lavage, avive encore.

Le noir et le brun Pyrol ont toutes les bonnes qualités des couleurs soufrées en général, comme résistance à la lumière, aux alcalis, aux acides et au lavage.

Thiocatéchines I, III et J (*Soc. mat. color. Saint-Denis*).

(*Éch. nos 17 à 20*).

Les thiocatéchines sont des colorants soufrés de la classe du noir Vidal. Elles sont intéressantes par leurs nuances vives qui peuvent encore être remontées avec des couleurs basiques, envers lesquelles elles fonctionnent comme mordant.

La dissolution des thiocatéchines se fait dans l'eau bouillante seule ou additionnée de carbonate de soude. La teinture s'effectue en présence de sel marin (10 %) et de carbonate de soude (5 à 10 %). On entre à 60° C. et monte à 95° C.; après 1 heure, on rince et fixe. La fixation au bichromate de potasse (6 % avec 5 % ac. sulfurique) fournit des nuances jaunes, la fixation aux sels de cuivre (5 % sulfate et 5 % sel marin) des nuances brunes. On opère 1/2 heure à 60-70° C.

Les nuances fixées au bichromate de potasse se modifient lentement à l'air en jaunissant de plus en plus; celles fixées au bichromate de soude sont solides à la lessive et moyennement à la lumière, le ton jaunit avec le temps. Enfin le sulfate de cuivre communique aux nuances une grande résistance à la lessive et à la lumière.

Héliotrope diamine G, O et B (*Cassella et Manuf. lyonnaise*).

(*Éch. nos 21 à 23.*)

Par leur nuance et leurs qualités, ces couleurs se rapprochent du violet diamine. On teint le coton sur bain de carbonate de soude calciné (1 à 2 % suivant l'intensité de la nuance) et de sulfate de soude calciné (1 à 20 %). La mi-laine se teint sur bain de sulfate de soude et la mi-soie sur bain de savon, de carbonate, de phosphate et de sulfate de soude.

Les nuances directes ainsi obtenues, offrent un certain intérêt: elles se laissent ronger par la poudre de zinc. Par diazotation et développement avec le β-naphtol on obtient des bleus foncés d'une solidité au lavage et au foulon et résistant assez bien aux acides.

Rouge brillant sulfoné 5B (*Sandoz*).

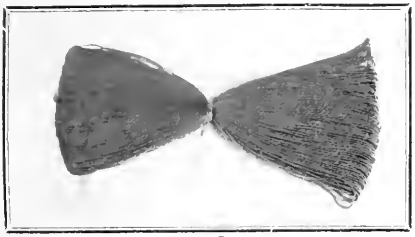
(*Éch. no 24.*)

Cette nouvelle marque fait suite aux précédentes (voy. *R. G. M. C.*, 1900, p. 94, 386; 1901, p. 52); elle

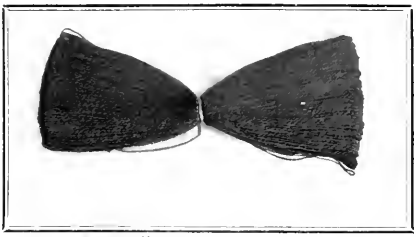
SUPPLÉMENT A LA
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 63 TOME VI. 1er Mars 1902.

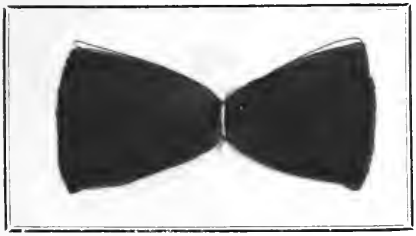
COULEURS PYROL (Farbwerk-Mühlheim v. Leonhardt).



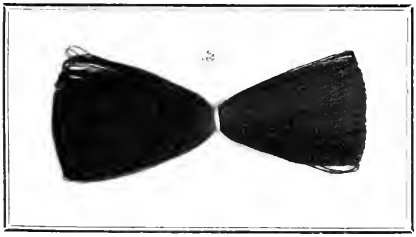
N° 1. — Noir Pyrol B conc. 0,5 0/0.



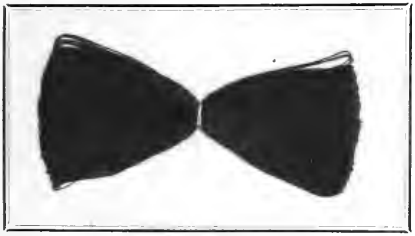
N° 2. — Noir Pyrol B conc. 1 0/0.



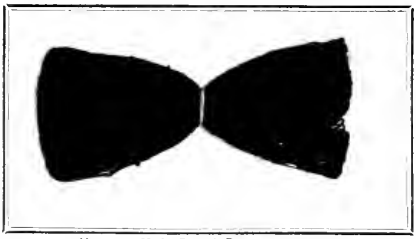
N° 3. — Brun Pyrol G 5 0/0.



N° 4. — Noir Pyrol B conc. 2 0/0.



N° 5. — Brun Pyrol G 5 0/0 traité au sulfate de cuivre 1 0/00.



N° 6. — Noir Pyrol B conc. 7 0/0.

N° 7. — Brun Pyrol G 8 0/0.

N° 8. — Noir Pyrol B conc. 10 0/0.

est d'une nuance plus violacée. Ses propriétés et son mode d'application sont les mêmes que ceux des marques déjà connues.

Benzo rouge 10B (*Bayer*).

Rouge direct pour coton, nuance bleuâtre pouvant remplacer la fuchsine dans les teintes bordeaux bon marché. Se teint comme d'habitude avec sulfate de carbonate de soude. Peut s'appliquer sur tissus mi-soie et mi-laine : il teint la laine en nuance plus jaunâtre que le coton, il peut également trouver son emploi pour l'enlevage à l'étain et au zinc ainsi que pour le remontage du noir d'aniline imprimé.

Bleu melanogène T pour coton (*Meister*).

De nuance plus verdâtre que la marque D (1), il se teint de la même façon avec carbonate de soude et sel ; après teinture on passe en sulfate de cuivre avec addition d'acide acétique. Bonne solidité aux acides, aux alcalis et au lavage, médiocre au chlore.

D.

Glaucol G (*Leonhardt*).

C'est un vert vif pour laine. Il se teint avec sulfate de soude et acide sulfurique comme les colorants acides. Il possède une bonne solidité aux acides, au soufre et au foulon.

D.

Brun eclipse 3G (*Geigy*).

Ce brun direct pour coton est plus jaunâtre que les précédentes marques B et G (2).

D'une bonne solidité aux acides, aux alcalis et au lavage ; il résiste médiocrement au chlore.

Noir bleu katiguène 4B. — Bleu au chrome katiguène 2R (*Bayer*).

Bayer recommande d'une façon générale toutes les couleurs katiguènes pour l'impression. L'emploi des rouleaux bien nickelés est de rigueur. Voici la formule pour le noir katiguène 4B :

12 %	noir.
9 —	sulfure de sodium cristallisé.
3 —	soude calcinée.
21-16 —	eau.

Chauffer au bouillon et y mélanger :

55-60 —	épaississant adragante neutre.
100 %	

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 7 juin 1901.*

Sont présents ; MM. J. Reber, président ; Piequet, Ch. Reber, Blondel, Balanche, Lailler père, Kohn, Kien, Le Roy.

Absent et excusé : M. Hoffmann.

M. Pot, chimiste, assiste à la séance et se fait inscrire comme membre du Comité.

M. le Président donne communication d'une brochure de M. Jules Garçon, relatant *in extenso* la conférence faite par notre collègue à la « Société d'encouragement pour l'industrie nationale » sur la Bibliographie industrielle. M. J. Garçon en fait hommage au Comité. Des remerciements sont votés à M. Garçon. L'ouvrage sera déposé à la Bibliothèque.

Notre collègue, M. Broc, chimiste à Condé-sur-Noireau, transmet au Comité trois numéros de la revue « *L'alcool* », à titre de membre de la Ligue antialcoolique, en exprimant le vœu que le Comité prenne un abonnement. Le Comité remercie notre collègue et demande que la Société Industrielle contracte l'abonnement.

La séance est levée à 5 heures 3/4.

Séance du 12 juillet 1901.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Sont présents : MM. Piequet, vice-président ; Lailler père, Courtonne, J. Mueller, Kien, Ch. Reber, Le Roy.

Absents et excusés : MM. J. Reber, E. Blondel, Hoffmann.

M. J. Mueller entretient le Comité des perfectionnements récents réalisés dans la fabrication des réserves sur couleurs au naphtol. Le Comité prie notre collègue de vouloir bien rédiger sur cette intéressante question une note qu'il présentera à l'une des prochaines séances (voy. cette note p. 71).

Le Bureau de la Société soumet à l'examen du Comité un important ouvrage de notre collègue, M. Goppelsrœder, intitulé : *Analyse capillaire et ascension des matières colorantes dans les plantes.* Le Comité remercie M. Goppelsrœder de son envoi ; il charge MM. Piequet, Mueller et René Kœchlin d'en faire l'examen et de rédiger un rapport à ce sujet.

M. Le Roy, à propos des précédentes communications sur l'aluminothermie, annonce au Comité, au nom de M. André Dubosc, absent et excusé, que M. Goldschmidt, inventeur de ce brillant procédé, et M. Gall se proposent de nous compléter les renseignements sur ce sujet, au cours d'une des séances du Congrès. Ces Messieurs se proposent d'effectuer, si possible, des expériences démonstratives. Le Comité remercie vivement ces Messieurs et accepte avec plaisir leur proposition.

M. J. Mueller émet le vœu qu'il soit institué dans le Bulletin de la Société un questionnaire périodique avec réponses éventuelles, sorte de « boîte aux lettres », analogue à ce qui existe dans nombre de périodiques. Par ce moyen, les membres de la Société pourraient formuler des demandes de renseignements sur les questions, faisant l'objet des travaux des Comités, dont ils recherchent la solution. Les réponses seraient transmises par la même voie aux intéressés, toutes les fois qu'elles pourraient être données, par un adhérent ou un étranger à la Société, capable de fournir la ou les solutions, à ses risques et périls, sous sa signature ou un pseudonyme déclaré, et après le visa des Comités compétents ; le tout sans aucune garantie ni responsabilité de la part de la Société Industrielle. Le Comité de Chimie se rallie volontiers à la proposition d'initiative de M. Mueller, il émet le vœu qu'elle soit mise à l'étude d'un commun accord par les divers Comités et discutée en Assemblée générale mensuelle.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

(1) *R. G. M. C.*, 1901, p. 172.
(2) *R. G. M. C.*, 1901, p. 172.

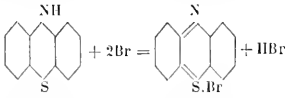
REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

AZTHIONIUM (Sur les composés, par **F. KEHRMANN** (*Ber.*, **34**, 4170).

M. Kehrmann consacre d'abord quelques mots aux travaux entrepris à l'heure qu'il est par plusieurs chimistes, sur le caractère basique de l'oxygène, puis il expose le parallèle existant entre les sels « azoxonium », origine des oxazines, et des sels « azthionium », qu'on doit considérer comme les substances mères des colorants du groupe du bleu méthylène et du bleu thionine.

Les sels azthionium se forment par oxydation de la thiodiphénylamine et corps semblables, au moyen d'oxydants acides. Ainsi, la thiodiphénylamine fournit, avec le brome, le bromure de phénazthionium :



corps se présentant en poudre grossière, cristalline, colorée en vert olive.

La solution alcoolique de la thiodiphénylamine fournit, traitée par une solution de chlorure ferrique, un sel double de fer caractérisé par de belles réactions colorées; avec l'acide picrique, un picrate stable, et par dissolution dans l'acide sulfurique un sulfate dû à l'action oxydante de l'acide sulfurique. — Si l'on délaie ces sels avec de l'aniline, on obtient une pâte cristalline bleuâtre, constituée par un colorant qui n'est autre que le violet diphénylé de Lauth.

M.-A. D.

NAPHTACRIDINE (Sur la 3′ diméthylamino 1.2), par **F. ULLMANN** et **A. MARIC** (*Ber.*, **34**, 4317).

La **3′** diméthylamino **1.2** naphtacridine prend naissance dans les réactions suivantes :

1° Par l'action du β-naphtol sur le tétraméthyltétraaminodiphénylméthane.

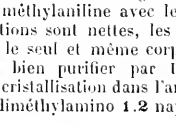
2° En traitant par le β-naphtol le composé anhydroformaldéhydique de la *m.*-aminodiméthylaniline.

3° A partir du dioxydinaphtylméthane et de la *m.*-aminodiméthylaniline.

4° En chauffant un mélange de β-naphtol et de *m.*-aminodiméthylaniline avec le trioxyméthylène.

Les réactions sont nettes, les rendements satisfaisants et le seul et même corps ainsi obtenu se laisse très bien purifier par transformation en picrate, et cristallisation dans l'aniline.

Cette **3′** diméthylamino **1.2** naphtacridine :



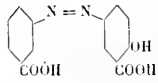
une fois recristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne, se présente en belles aiguilles rouge jaunâtre, groupées en étoiles, ou en tables épaisses, qui donnent en les pulvérisant une poudre jaune. Elle fond à 185°5 (corr.); ses solutions dans l'acide sulfurique concentré et dans l'alcool froid sont jaunes et douées d'une belle fluorescence verte.

Ce colorant teint le coton mordancé en rouge, tandis que la **2** méthyl **3′** amino **1.2** naphtacridine donne des tons orange jaune. L'introduction de deux restes méthyle dans le groupe NH^2 pousse donc la nuance du jaune au rouge; toutefois, les diaminoacridines sont des colorants bien plus puissants.

M.-A. D.

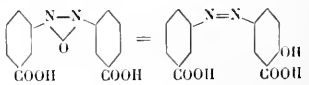
JAUNE DIAMANT G (Sur une nouvelle préparation du), par **M. G. Schultz** (*Färber Zeitung*, 1902, p. 21).

Le jaune diamant G livré par Bayer est obtenu par combinaison d'acide *m.*-diazobenzoïque et d'acide salicylique ayant la formule suivante :



J'ai remarqué que ce colorant pouvait être obtenu aussi par un autre procédé analogue à la formation de l'oxyazobenzène dérivé de l'azoxybenzène (d'après Wallach).

Si on dissout notamment l'ac. *m.*-azoxybenzoïque qui se forme entre autres en chauffantde la *m.*-nitrobenzaldéhyde avec de la soude caustique dans del'ac. sulfurique fumant, il se transforme aussitôt en un acide oxyazobenzoïque qui est identique au jaune diamant G :



D.

MORDANTS

MORDANTS DE TITANE, par **M. P. SPENCE** et **SONS** (*J. Soc. Dyers et Colourist*, 1901, p. 299) (1).

Les sels de titane en présence d'acides, comme l'ac. oxalique ou tartrique qui empêchent la formation d'acide métatitanique insoluble, constituent de bons mordants pour la laine. Les caractères des nuances obtenues sont souvent intermédiaires entre celles que donnent les mordants d'alumine ou de chrome.

On obtient par exemple, un écarlate brillant avec l'orangé d'alizarine, un jaune orangé avec le tanin et un noir noir avec le campêche.

Dans certains cas, on peut substituer les sels de titane à l'émétique dans la teinture du coton avec les couleurs basiques sur tanin ; mais à cause de la couleur jaune du tannate de titane ils ne peuvent servir à la production d'un bleu pur.

Les principaux sels de titane, dans le commerce sont :

(1) Voy. aussi A. Scheurer et Bylinsky (*R. G. M. C.*, 1897, p. 161), et Gros-Renaud (*Des mordants en teinture et en impression*, 1 volume, avec 60 échantillons).

Sulfate de sodium et de titane. — Ce sel doit être dissous dans l'eau *froide*, à chaud il se décompose en acide métatitanique insoluble; l'addition de crème de tartre empêche cette décomposition.

L'*Oxalate de potassium et de titane* se dissout facilement dans l'eau chaude. Le sel de sodium est mieux soluble et peut servir dans l'impression des couleurs vapeurs.

L'*Oxalate titanotannique* se vend sous forme de pâte; c'est un sel soluble de tanin et d'oxyde de titane. Il est facilement absorbé par le coton en solution aqueuse, et se fixe simplement par lavage dans l'eau salée à 71° C.

Les sels de titane sont très utiles dans la teinture du cuir, surtout du cuir tanné au chrome.

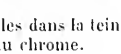
R. L.

TEINTURE

TEINTURE (Contribution à l'étude des phénomènes de), par **M. Ed. JUSTIN-MUELLER**, (*Bullet. Soc. Ind. Rouen*, 1901, p. 585).

M. Noelting, dans diverses communications, a indiqué que certains corps nitrés, qui ne sont pas considérés comme colorants directs, teignent néanmoins directement la laine en bain acide, tel que le jaune d'alizarine GG « métanitraniline-azo-acide salicylique » (*R. G. M. C.*, 1901, p. 239).

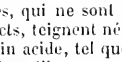
J'ai de même constaté que des corps nitrés, tels que la paranitraniline :



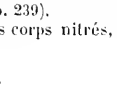
teignent la laine en bain acide bouillant. La paranitraniline, dans ce cas, teint la laine en jaune, mais le bain n'épuise pas complètement. En supposant que ce même corps ait un ou deux groupes chromophores « NO^2 » de plus, « », nous arriverions à avoir un colorant tirant parfaitement bien en bain acide sur laine.

La paranitraniline, teinte sur laine, ne se laisse pas ou qu'imparfaitement diazoter et développer, ce qui prouverait qu'outre le groupe « NO^2 », le groupe « NH^2 » s'est, du moins en partie, combiné avec la laine.

Une observation plus intéressante que j'ai faite, il y a déjà quelques années, est que le paranitrodiazobenzène



tire en bain très dilué et à froid très bien sur la soie en la teignant en jaune brun. L'α-diazonaphtalène



tire dans les mêmes conditions aussi sur soie, mais en ne donnant qu'une teinte brune légère, ce qui s'explique facilement par l'absence du chromogène NO^2 que nous avons dans le paranitrodiazobenzène. La teinte qu'on obtient avec ces corps diazoïques sur soie doit être attribuée à la combinaison du groupe azoïque N=N avec la soie : R—N=N— soie

La laine ne se teint pas dans les mêmes conditions avec les diazos, et cela, soit parce que les combinaisons entre la laine et un colorant ne se font qu'au bouillon, soit que, pour qu'elles puissent se faire, on soit obligé d'ouvrir les pores de la laine par l'ébullition du bain, soit que l'azote se trouve dans la molécule de la soie sous forme d'amino « NH^2 » et dans celle de la laine sous forme d'imino « NH ».

La soie peut du reste, d'une façon générale, se teindre à basse température, tandis que la laine ne se teint qu'au bouillon ou à une température voisine de celle-ci.

THÉORIE DE LA TEINTURE DE WITT (La), par **BROWN** et **MAC CRAC** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1901, p. 1902).

D'après le théorème de Nernst (*Chimie théorique*, p. 412), quand la valeur du rapport de distribution d'une substance dissoute entre deux dissolvants est constante et indépendante de la concentration, le poids moléculaire de la matière dissoute doit être le même dans les deux milieux. Si donc un colorant se distribue suivant un rapport constant entre le liquide et la fibre, il s'ensuit que, si nous admettons que la fibre n'agit que comme un dissolvant, le poids moléculaire du colorant est le même dans les deux milieux.

Walker et Appleyard (*J. Chem. Soc.*, 1896, **69**. 1334), se basant sur l'hypothèse de Witt de la solution solide, ont étudié le rapport de distribution de l'acide picrique entre l'eau et la soie et ont trouvé que le coefficient de distribution n'était pas indépendant de la concentration; mais que si s est la concentration de l'ac. picrique dans la soie, w sa concentration dans l'eau, on avait $\frac{s}{2{,}7\sqrt{w}} = \text{const.}$ Ce qui indiquerait que le poids moléculaire de l'ac. picrique dans l'eau est 2,7 fois celui du poids mol. dans la soie. D'autre part la cryoscopie et l'ébullioscopie de sol. aq. d'ac. picrique indiquent des molécules simples. En conséquence en interprétant les résultats de Walker et Appleyard au point de vue de la dissolution, on arrive à la conclusion absurde que dans la soie l'ac. picrique se trouve présent sous forme de 1/2,7 de molécules.

Georgevics ne trouve pas que le rapport distributif du carmin d'indigo entre l'eau et la soie soit indépendant de la concentration mais que $\frac{\sqrt{w}}{s} = \text{const.}$ où w est la quantité de couleur dans 100 c.c. de liqueur après la teinture et s la quantité de couleur absorbée par 100 gr. de soie. Au point de vue des solutions, cela veut dire que si le carmin d'indigo se trouve en molécules simples dans la soie, il existe dans l'eau en molécules doubles. Cela n'est pas impossible et peut être considéré en faveur de la théorie de Witt.

Schmidt (*Zeit. physikal. Chem.*, 1894, **15**. 36), a montré (sur des solutions assez concentrées) que le vert malachite et l'éosine ne se distribuent pas en rapport constant entre l'eau et la soie à des concentrations différentes, de même l'acide picrique entre l'eau et la cellulose. Ce fait que la loi de Henry ne s'applique pas à ces substances a fait conclure Schmidt que la fixation des colorants par la fibre est une « absorption » (simplement une action de surface).

Sisley a obtenu des résultats qui supportent apparemment l'hypothèse de Witt (*R. G. M. C.*, 1900, 113, 180, 210, 251).

Enfin Zacharias (*Färber Zeit.*, 1901, 149-166; *R. G. M. C.*, 1900, 307, propose une nouvelle théorie qui comprend pour ainsi dire celle de Witt.

Il admet que la teinture a toujours lieu en deux phases : 1° Le colorant est absorbé par la fibre; 2° Le colorant est fixé sur la fibre. La nature de ce dernier changement peut être une polymérisation ou être de nature chimique. De la loi de diffusion de Fick, on peut déduire que $\frac{C}{C^n} = \text{const.}$ doit s'appliquer à la phase d'absorption. Et d'après l'auteur les valeurs constantes trouvées par Walker et Appleyard et Georgievics indiqueraient que la résistance à l'absorption augmente avec la concentration et dépend de la nature du colorant.

Van t'Hoff a montré que la solution solide n'exigeait pas une association moléculaire élevée. Il n'est donc pas impossible *a priori* que la couleur existe dans la fibre teinte sous forme de molécules simples et si l'on peut montrer que le coefficient de distribution est constant et indépendant de la concentration, nous serons justifié de conclure que la fibre agit simplement comme un dissolvant solide et nous aurons une confirmation expérimentale de la théorie de Witt.

Nous donnons plus loin quelques résultats dans lesquels le rapport des concentrations dans le liquide et dans la fibre est constant et indépendant de la concentration dans les limites examinées; c'est-à-dire qu'ils confirment l'hypothèse de Witt.

Nous pensons donc que, dans certains cas, l'opération de la teinture consiste simplement dans la formation d'une solution solide et alors la loi d'Henry s'applique strictement; mais nous reconnaissons que ce n'est pas le cas en général, et la non-réversibilité du procédé dans la plupart des cas parle en faveur de l'opinion qu'une transformation chimique ou physique s'opère pendant la fixation.

Partie expérimentale. — Les échantillons de laine 0 gr. 6 ont été teints dans 120 c. c. d'eau avec divers pour cent de couleur; et la quantité de colorant qui reste dans le bain est estimée au colorimètre Dubosq, et par différence, on a la quantité fixée par la laine.

Il serait extrêmement utile au point de vue pratique de pouvoir prédire exactement la quantité de matière colorante qui serait enlevée à un bain de teinture dans des conditions données de température, temps et concentration et aussi de savoir l'effet de l'addition de différentes substances. Dans ces divers buts nous avons des expériences en cours.

I. — Matière colorante : fuchsine acide avec addition d'ac. sulfurique) 0 gr. 6 de laine dans 120 c. c. d'eau, teint pendant 1 heure à 100°.

Concentration originale de la solution aqueuse. x gr. par litre.	Concentration finale de la solution aqueuse. c^1 gr. par litre.	Concentration finale de la couleur dans la laine. c^2 gr. par litre.	Coefficient de distribution. $\frac{c^1}{c^2}$
0,005	0,00068	0,00432	0,158
0,010	0,00137	0,00863	0,158
0,015	0,00229	0,01271	0,180
0,020	0,00260	0,01740	0,149
0,025	0,00327	0,02170	0,151
0,030	0,00516	0,03485	0,148
0,050	0,00720	0,04280	0,168
0,0625	0,00869	0,01850	0,158
0,075	0,00997	0,06500	0,150
0,0875	0,01059	0,07700	0,136

II. — Matière colorante : chrysoïdine FF. Aucune addition au bain. 0 gr. 6 de laine dans 120 c. c. d'eau. Teint 1 heure à 60°.

x	c^1	c^2	$\frac{c^1}{c^2}$
0,015	0,00805	0,00695	1,158
0,02	0,01052	0,00948	1,110
0,025	0,01297	0,01203	1,078
0,03	0,01587	0,01413	1,123
0,04	0,02128	0,01872	1,137
0,05	0,02595	0,02405	1,078
0,0625	0,03281	0,02969	1,105
0,075	0,03907	0,03593	1,087
0,0875	0,04541	0,04209	1,079
0,1	0,05130	0,04870	1,053

R. L.

ARTICLE MI-LAINE (La teinture de l') par **J. POHL** (*Leipz. Färber Zeitung*, 1902, p. 9).

Les procédés de teinture employés pour l'article mi-laine ont été considérablement simplifiés par l'application des colorants substantifs, qui teignent laine et coton en bain neutre. Toutefois tous ces colorants ne montent pas avec la même intensité sur la fibre animale et végétale, les uns plus facilement sur la première, les autres sur la seconde; quelques-uns seulement ont à peu près la même affinité pour laine et coton. Nous connaissons encore plusieurs colorants substantifs qui tirent en nuances différentes sur laine et sur coton.

Pour nuancer la laine, on ajoute au bain de teinture des colorants acides qui n'ont pas d'affinité pour le coton.

Les colorants employés pour la teinture de l'article mi-laine se divisent en quatre groupes.

1° Colorants substantifs tirant plus fortement sur coton que sur laine.

2° Colorants tirant quasi avec la même intensité sur laine et sur coton.

3° Colorants tirant plus fortement sur laine.

4° Colorants acides, tirant sur laine en présence de sulfate de soude et non sur coton.

Pour les nuances claires il faut bien tremper le tissu avant que de le tremper dans le bain de teinture; quant aux nuances foncées il faut tacher d'employer un bain aussi concentré que possible.

Le bain contient en général 20 gr. de carbonate de soude cal. ou 40 gr. de sulfate de soude par litre.

On commence à teindre à environ 50°, puis on élève la température jusqu'à 95°. En général les colorants substantifs tirent plus fortement sur laine à température élevée, tandis qu'ils ont plus d'affinité pour le coton à basse température. Les couleurs acides tirent le mieux à 95°-100°.

Les bains n'étant jamais complètement épuisés, on peut les employer une seconde fois en y rajoutant les 3/4 du colorant employé primitivement et une quantité de sel, de façon à maintenir le bain à 2°B.

Les articles en laines souples sont d'habitude traités sur deux bains. En premier lieu on teint la laine en bain acide, lave à fond, puis le coton dans un bain contenant 20 gr. de sulfate de soude et 1/2 gr. de carbonate de soude par litre.

Groupes des colorants employés pour la teinture de l'article mi-laine.

Groupe I. Colorants substantifs tirant plus fortement sur coton que sur laine.	Groupe II. Colorant tirant avec la même intensité sur laine et coton.	Groupe IV. Colorants acides tirant sur laine et non sur coton.
	Colorants jaunes.	
Jaune direct R (Bayer).	Thioflavine S (Casella).	Jaune indien (Bayer).
— chloramine CGM (Bayer).	Jaune oxydiamine GG (Casella).	Curcumine (A. G. Berlin).
Curcumine S (A. G. Berlin).	— solide diamine B. —	Jaune azo-acide. —
Jaune mikado. —	— dianil 3G (Höchst).	— de Martius. —
— columbia. —	— — 2K —	— de naphtaline (Casella).
— solide diamine A (Cassella).	Chrysophénine (Bayer).	— indien G, R. —
— d'or mikado 8G (Leonhardt).	Jaune thiazol. —	— azoïque (Höchst).
— coton GI (B. A. S. F.).	— coton R (B. A. S. F.).	— Victoria. —
		— de quinoléïne (B. A. S. F.).
		Azoflavine. —
		Jaune acide M (Leonhardt).
	Colorants oranges.	
Orange chloramine G (Bayer).	Orange Pluton G (Bayer).	Orange extra (Cassella).
— diamine G (Cassella).	— TA. —	— FNZ. —
— — D. —	— congo R. —	— II (Höchst).
— mikado 4RO (A. G. Berlin).	— brillant G (A. G. Berlin).	Mandarine G extra (A. G. Berlin).
Jaune d'or mikado 4G (Leonhardt).	— TA. —	Orange N, II (B. A. S. F.).
— G,GO. —	— dianile G (Höchst).	— A (Leonhardt).
— 3KO. —	— pour coton GK (B. A. S. F.)	
	— pyramine R. —	
	Colorants rouges.	
Bordeaux diamine (Cassella).	Rose diamine GD, BD (Cassella).	Rhodamine B, G (Cassella).
	Rouge oxydiamine S. —	Irisamine. —
	— diamine 4B, 5B. —	Ponceau brillant G. —
	— — 6B, 10B —	Rouge azoïque A. —
	— sol. diamine T. —	Ponceau 3RB (A. G. Berlin).
	Benzo purpurine 4B, 6B (A. G. Berlin).	Rouge solide A. —
	Purpurine brill. R, 10B. —	Rhodamine BM. —
	Congo brill. R. —	Écarlate 3B (Bayer).
	Rouge diamine B. —	Crocéïne 3B —
	Acéto-purpurine 8B. —	Écarlate crocéïne 10B (Bayer).
	Congo corinthe GB. —	Rhodamine B. —
	Benzo purpurine 4B, 10B (Bayer).	Ponceau solide B (B. A. S. F.).
	Delta purpurine 5B. —	Rouge solide A. —
	Géranine G. —	Rhodamine B. —
	— brill.	Bordeaux NI. —
	Rouge pour coton 4B (B. A. S. F.).	Rouge solide O (Höchst).
	— thiazine R. —	
	— oxamine. —	
	Bordeaux oxamine M. —	
	Colorants bleus.	
Bleu solide congo HW (A. G. Berlin).	Benzo bleu brill. OB (Bayer).	Bleu alcalin GB extra (Bayer).
— B R. —	Benzo bleu RW. —	Sulfocyanine brill. R. —
Bleu solide columbia 2G. —	Noir diazo B. —	Sulfocyanine D. —
— columbia G,R. —	Bleu diamine RW (Cassella).	Bleu pour laine N extra. —
Noir Sambesi BB, R. —	— brillant diamine G (Cassella).	Sulfoazurine GB extra. —
Bleu pur diamine (Cassella).	— nouveau diamine G. —	Sulfocyanine 5R. —
— — FF. —	— pour mi-laine DB. —	Bleu alcalin (A. B. Berlin).
— diamine 2B, 3B, BG. —	— acier diamine L. —	— porcelaine 2B, R (A. G. Berlin).
— nouveau diamine R. —	— Chicago B, 4B, 6B (Bayer).	— Lanacyl BB, R (Cassella).
— diaminéral R. —	— — R, W, 4R. —	— marine Lanacyl B,BB (Cassella).
Noir diamine BH. —	— columbia G. —	Thiocarmin R. —
— bleu diamine B —	Noir Sambesi F. —	Bleu formyle. —
Benzo bleu pur (Bayer).	— chromaline. —	— naphtol G, R. —
— azurine G. —		— neutre pour laine (B. A. S. F.).
Noir diazo BHN. —		— breveté A (Hoechst).
— bleu diazo. —		— noir naphtol (Cassella).
Bleu oxydiamine B, RH (B. A. S. F.).		
— — 3R. —		
— diamine R, 4R (Höchst).		
Gros bleu diamine. —		
Noir diamine HW. —		
Bleu Éboli B (Leonhardt).		
Gros bleu Éboli B (Leonhardt).		

Groupe I. Colorants substantifs tirant plus fortement sur coton que sur laine.	Groupe II. Colorants tirant avec la même intensité sur laine et coton.	Groupe IV. Colorants acides tirant sur laine et non sur coton.
Colorants violets.		
Héliotrope 2B (A. G. Berlin). Violet diamine N (Cassella). Violet oxydiamine B (Cassella). Héliotrope BB (Bayer). Benzoviolet R. — Violet oxamine B. A. S. F..	Violet columbia B (A. G. Berlin).	Violet pour laine 6B (A. G. Berlin). — Guinée. — — acide 3BN, 4BN, 6BN (B.A.S.F.). — acide solide (Höchst). — acide 5BF — alcalin LR (Bayer). — formyle S, 4B, HW (Cassella). — — 6B, 10B. — — alcalin CA. — — Lanacyl B. —
Colorants verts.		
Vert columbia (A. G. Berlin).	Benzo vert G (Bayer). — vert foncé B (Bayer). Vert diamine B (Cassella). Vert diamine G. —	Vert foulon brillant B (Cassella). — pour laine S (B. A. S. F.). — naphtaline (Höchst). — acide 3B (Bayer). — Guinée B (A. G. Berlin).
Colorants bruns.		
Brun chloramine G (Bayer). — Sambesi G, 2G (A.G. Berlin). — colombia R. — — thiazine G.FR (B. A. S. F.). — diamine R.BH (Höchst. — Mikado 3GO, 2B (Leonhardt). — — M. — — nitrazol diamine G (Cassella). Catéchine diamine. —	Brun diamine M (Cassella). — BWA. — — B. — Catéchine diamine G. — Brun diamine 3G.GWA (Cassella). — diazo G (Bayer). — Pluton R. — Benzo brun G, R, 3R (Bayer). Brun congo G, R (A. G. Berlin). — pour laine R. G. —	Brun sulfoné R (Bayer).
Colorants gris et noirs.		
Noir Pluton G. Bayer). — direct VT. — — Pluton extra BS (Bayer). — oxydiamine S000 (Cassella). — pour coton B, C. (B. A. S. F.). — pour fond coton. — — — 4B.	Noir pour mi-laine B (B. A. S. F.). — — 2B, 4B. — — pour mi-laine S,P,B,G (Cassella). — oxydiamine BM, AM. — — — A. BD. — — diamine HW. — — Sambèze D. — — colombia B, PB, FF (A.G. Berlin). — — 2BW, FBO, FBB. — — pour mi-laine B, B, BGS (Bayer). — direct G. — Benzo noir solide. —	Noir sulfoné R (Bayer). — phénylamine 4B (Bayer). — pour laine 6B, 6BG, 4BF (A. G. Berlin). — napthylamine 6B, 4B, O (Cassella). — Palatin 4B, 6B (B. A. S. F.).

Groupe III.

Colorants tirant plus fortement sur laine que sur coton.

Jaune.	*Rouge.*	*Vert.*
Jaune d'or diamine (Cassella).	Écarlate diamine B (Cassella). — — 3B — Bordeaux diamine S. —	Benzo vert brillant B (Bayer).
Orange.	*Bleu.*	*Noir.*
Orange congo RG (A. G. Berlin). Orange colombia R. —	Diaminogène extra (Cassella).	Noir direct E, RW (Bayer).

SELS DE TITANE (Leur application à la teinture du cuir), par **C. LAMB** (J.-S. *Dyers et Colourists*, 1901, p. 214).

Le fait que les sels de titane peuvent servir au mordançage et à la coloration du cuir n'est pas aussi connu qu'il le mérite. Les sels de titane forment, avec la matière tannante du cuir, du tannate de titane qui colore la fibre du cuir en brun jaunâtre très solide à la lumière et à l'action du savon. Les différents sels : l'oxalate basique de titane, l'oxalate de potassium et de titane ; le tanno-oxalate de potassium et de titane fournissent de bons résultats et rendent la matière tannante du cuir insoluble, mais l'oxalate de potassium et de titane est le plus avantageux à cause de son bas prix ; et c'est avec ce dernier qu'ont été faites les expériences qui suivent.

Ce sel, très soluble dans l'eau chaud, peut s'appliquer par brossage ou dans un bain. Il fournit, suivant la concentration, de la solution et la nature du tannage des nuances variant du jaune brunâtre ressemblant à la nuance que donne la phosphine au brun jaune rougeâtre fourni par le jaune indien R.

Dans la teinture ultérieure du cuir avec les couleurs basiques les nuances obtenues sont plus nourries, plus riches que si le traitement aux sels de titane a été omis ; ce traitement prévient aussi la matière tannante de dégorger dans le bain de teinture et, sous ce rapport, est supérieur à l'emploi de l'émétique, car il économise la matière colorante.

Avant de traiter les peaux par les sels de titane, on les mouille avec de l'eau à 45° par trempage dans un baquet, puis au tambour pendant une demi-heure ; cette opération enlève l'excès de tanin et le répartit uniformément dans la peau. On met ensuite les peaux dans une quantité suffisante d'eau à 45° (et ajoute la solution du sel de titane, et brosse la marchandise 15 à 30 minutes) ; puis la lave à l'eau chaude.

Pour la production de noir avec le campêche, Procter recommande de teindre d'abord le cuir avec une solution neutre de campêche, puis de passer dans un bain d'oxalate de potassium et de titane (2 k. d'oxalate dans 500 lit. d'eau) aussi chaud que possible sans endommager le cuir.

Les *cuirs tannés au chrome* sont d'abord lavés dans une solution de borax puis dans l'eau chande. Puis on les mordance avec un mélange de gambier et d'extrait de sumac (3 k. et 1 k. pour 100 k. de cuir mouillé) dans de l'eau à 50° C. pendant une demi-heure. Après lavage à l'eau on passe la marchandise dans une solution de 2 k. 3 k. d'oxalate de potassium et de titane dans 500 lit. d'eau, placée dans une cuve. Après ce lixage, les peaux sont lavées et peuvent servir aux opérations suivantes : traitement par les liqueurs grasses puis teinture avec les couleurs acides ou basiques.

Le *cuir chamois* est d'abord lavé avec un peu de soude pour enlever toute l'huile oxydée puis placé au tambour dans une solution de 1 % de sel de titane puis transféré sans lavage dans le bain de teinture. Les couleurs qui conviennent le mieux sont les couleurs d'alizarine, les couleurs Janus et les colorants naturels. On peut aussi employer des couleurs basiques qui fournissent des laques avec les mordants de titane. R. L.

IMPRESSION

ARTICLE NAPHTOL ENLUMINÉ (Note sur un perfectionnement fait dans la fabrication de l'), par **M. Ed. JUSTIN-MUELLER** (*Bullet. Soc. Ind. Rouen*, 1901, p. 474).

L'article naphtol enluminé se fait, comme on sait, de la façon suivante. On prépare le tissu en β-naphtol sodique, on sèche, on imprime une réserve au chlorure stanneux, au sulfite ou bisulfite, on passe au Mather-Platt, s'il y a lieu, et on développe le fond en passant par un bain diazoïque, paranitrodiazobenzène ou autre. En passant les pièces par le bain diazoïque, une petite partie des réserves se détache toujours et se mélange au bain. Comme ces réserves ont une action réductrice, elles agissent, en se mélangeant au bain de développement, d'une façon nuisible, car elles décomposent une partie du diazo. Cette partie est proportionnée au corps réducteur qui se détache de la réserve et se mélange au bain. En travaillant ainsi pendant quelque temps, les nuances de fond deviennent plus ternes et les produits de décomposition salissent le blanc et les enluminages. Pour éviter ces inconvénients, deux chimistes, Théod. Stricker et Charles Zundel, ont, indépendamment l'un de l'autre, ajouté au bain de diazo du bichromate de potasse ou de soude (environ 20 à 25 gr. par litre).

J'ai essayé l'action du bichromate de la façon suivante :

J'ai passé du tissu préparé en β-naphtolate de soude dans les bains suivants :

A. Bain de paranitrodiazobenzène normal ;

B. Bain A additionné de 2 gr. de sel d'étain par litre ;

C. Bain A additionné d'abord de 20 gr. de bichromate de soude par litre et ensuite de 2 gr. de sel d'étain.

Les bains A et C étaient bien limpides et le rouge obtenu avec les deux bains était parfaitement conforme, tandis que le bain B était trouble, contenant par conséquent beaucoup de produits de décomposition, et le rouge obtenu avec ce bain était plus terne et bien plus jaunâtre, plus brique que celui obtenu avec les bains A et C.

Le bichromate contenu dans le bain diazoïque oxyde à mesure les parties qui se détachent de la réserve, pendant le passage des pièces par ce bain, en les rendant complètement inertes.

J'ai aussi essayé l'eau oxygénée en différentes proportions à la place du bichromate, mais le résultat n'est pas aussi bon, car si on a trop peu ou trop d'eau oxygénée, le rouge se développe mal, tandis qu'un excès de bichromate ne gêne nullement le développement.

En résumé, l'addition du bichromate au bain de diazo pour l'article naphtol enluminé rendra de grands services et nous ne pouvons que la recommander d'une façon générale.

RÉSERVE BLEUE au prussiate sous rouge de paranitraniline, par M. **MARIUS RICHARD** (*Bullet. Mulhouse*, 1901, p. 399).

En poursuivant le cours de mes recherches sur les réserves sous rouge de paranitraniline, j'ai réussi à obtenir le genre bleu sur rouge à l'aide d'une méthode que je crois nouvelle, et qui m'a semblé valoir la peine d'être communiquée.

Le principe du procédé repose sur l'action réductrice du bleu vapeur au prussiate.

On opère comme il suit :

Mordancer en foulard en :

300 gr. β-naphtol B,
600 gr. soude caustique à 22°,
600 gr. paraseife (*sic*).

mettre à 10 litres, sécher en hotflue.

Imprimer la réserve bleue BV.

Réserve BV.

2000 gr. épaississant G.,
40 gr. sel ammoniac,
1000 gr. prussiate jaune pilé,
360 gr. prussiate rouge pilé,

dissoudre au bain-marie et ajouter :

150 gr. acide tartrique,
180 gr. acide oxalique,
600 gr. eau,

puis, enfin :

2200 gr. pâte de prussiate d'étain.

Epaississant G.

1 k. Platten-Gummi (*sic*).
2 lit. eau.

passer au Mather-Platt.

Teindre, par un très court passage en bain ordinaire de diazo, épaissi avec de la gomme adragante, 30 lit. de bain contenant environ 8 lit. de gomme adragante à 60 gr. par litre.

Aérer, chromer immédiatement après l'aérage à 50° C. en :

1 lit. eau,
5 gr. bichromate de potassium,

et bien laver.

Savonner en boyau une dizaine de minutes à 40° C., laver à fond, acider en acide chlorhydrique à 1°, rincer et sécher à l'étendage.

En remontant très légèrement en rose substantif, le bleu vire du bleu saphir au bleu marine ; le rouge ne souffre pas.

Les avantages de cette méthode sont les suivants :

1° Le rouge reste très vif malgré le vaporisage au Mather-Platt ;

2° Aucun rappliquage du bleu n'est à craindre à n'importe quel moment de la fabrication ;

3° Le procédé réussit facilement et est peu délicat.

Remarque. — Le bleu vapeur au prussiate peut très bien s'imprimer à côté d'un blanc au sulfite, ou d'autres couleurs (telles que le vert vapeur de Mulhouse, par exemple) supportant un chromage et un léger acidage, que l'on peut, au besoin, exécuter avec de l'acide acétique.

On peut également l'imprimer sur tissu préparé en naphtolate de soude à côté d'un rouge de paranitraniline épaissi pour l'impression.

ÉCHANTILLON ET MARCHANDISE, par **M. JOSEPH DÉPIERRE** (*Bullet. Ind. Soc. Rouen*, 1901, p. 561).

Il arrive assez souvent que, dans les relations entre chefs d'établissement et coloristes, la question de propriété, relativement aux échantillons de toute nature, est soulevée et que, quand les parties ne sont plus d'accord, l'un excipe du droit de propriété de ce qu'il considère comme échantillons, tandis que l'autre conteste la qualification d'échantillons et leur donne la valeur de marchandise vénale; dans ce cas, on a donc des tissus à payer, et s'il y a refus de paiement, on risque d'être considéré comme détenteur de marchandise d'autrui.

Plusieurs de nos collègues s'étant trouvés dans ce cas douteux, M. G. Forel et moi, nous nous sommes proposés d'en référer au Congrès pour que celui-ci veuille bien étudier cette question et arriver à trouver une solution sauvegardant les intérêts de chacun.

Dans les pays où l'on travaille à la commission et où l'on fait de forts échantillonnages découpés, classés, numérotés, etc., il est d'usage de donner, soit une, soit plusieurs collections complètes de ce qui s'est fait, même dans les genres meubles, malgré que ceux-ci aient quelquefois de grandes dimensions et aient été exécutés sur des tissus très chers.

Quand il s'agit de tissus de soie, par exemple, il est évident que le chimiste ne peut prétendre à toutes les collections. Un ou quelques échantillons, puis quelques types des meilleurs coloris, types comprenant un peu plus que le rapport du dessin, paraissent suffisants.

De plus, il nous semble (et nous l'avons vu pratiquer dans les divers pays où nous avons fonctionné depuis plus de quarante ans, sauf quelques exceptions), il nous semble, disons-nous, que sont à considérer comme échantillons dus, tous ceux qui sont collés dans les livres d'essais ou autres, quelconques, personnels au chimiste.

Quand il s'agit de maisons ne faisant pas de collections spéciales et travaillant à façon, il est admissible qu'une collection pareille à celle servant à faire les souches ou dormants soit acquise de droit — ou à défaut de celle-ci, des échantillons prélevés sur la marchandise — ceux-ci ne dépassant pas certaines limites à fixer.

Il ne paraît pas indispensable d'attribuer au coloriste des échantillons de dimensions extraordinaires comme des châles, des tapis, des pagnes, des battiks, des panneaux, etc., quoique ceux-ci n'aient quelquefois qu'un seul rapport (sauf l'assentiment spécial du fabricant).

Dans les usines où l'on fait le mouchoir, la cravate, une collection représentant le 1/4 ou le 1/3 ou un coin et quelques types, paraissent aussi devoir suffire.

Quand des dessins sont exécutés sur une série de tissus, les échantillons ne sont dus que sur une ou deux variétés d'étoffes, à moins que la composition du tissu, soit comme fibre textile, soit comme tissage particulier, n'ait donné lieu à un autre mode de fabrication.

Nous avons vu admettre comme échantillons plusieurs types du même dessin fabriqués sur le même tissu, dans la même variation, mais où la fabrication était différente.

D'après ce qui précède, nous vous faisons la proposition suivante :

La Section de Chimie propose au Congrès international des Sociétés techniques, industrielles et savantes, réuni en séance plénière, d'adresser aux Sociétés industrielles et en particulier aux Sociétés industrielles de Rouen et de Mulhouse, l'invitation de soumettre la question suivante à leurs Comités compétents, avec prière de formuler un libellé motivé qui, tout en sauvegardant les intérêts réciproques des deux parties intéressées, puisse servir de base aux contrats ou engagements à intervenir entre les chefs d'usine et les coloristes.

Proposition. — Dans les spécimens de fabrication attribués à titre gratuit aux coloristes des fabriques d'indiennes ou d'impression en général, délimiter ce qui doit être considéré comme échantillon et ce qui est à admettre comme marchandise vénale.

BIBLIOGRAPHIE

L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES, par M. J. DUPONT, préface de M. Ch. Lauth, 1 vol. de 364 pages avec 31 figures de l'*Encyclopédie industrielle* à 5 francs le volume. Paris 1902. J. B. Baillière et fils.

Résumé de la table des matières : Théories des matières colorantes et de la teinture (1 à 4). I. — *Matières colorantes naturelles :* Bois de teinture, extraits, couleurs autres que les bois, couleurs animales (13 à 60). II. — *Matières colorantes artificielles :* goudron, traitement, matières premières, produits intermédiaires (p. 61 à 114) ; couleurs (125 à 309). III. — *Application des matières colorantes :* fibres textiles, teinture directe, application sur mordants, formation de la couleur sur la fibre (p. 312 à 350).

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

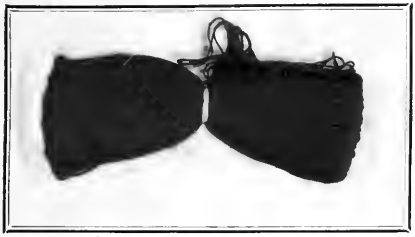
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

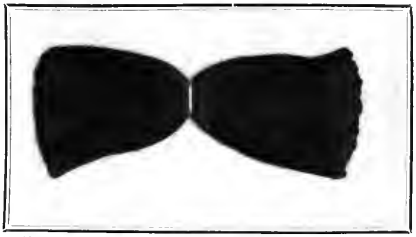
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

Nº 63 — Tome VI. — 1er Mars 1902.

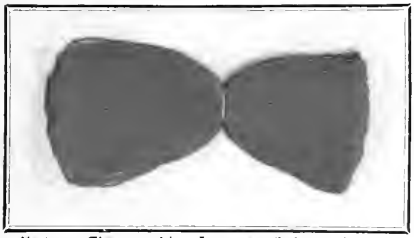
CARTE D'ÉCHANTILLONS Nº 3.



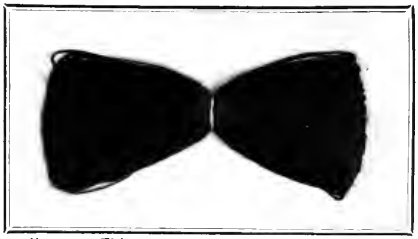
Nº 17. — **Thiocatechine I** 10 0/0 fixée au chrome.



Nº 18. — **Thiocatechine I** 10 0/0 fixée au cuivre.

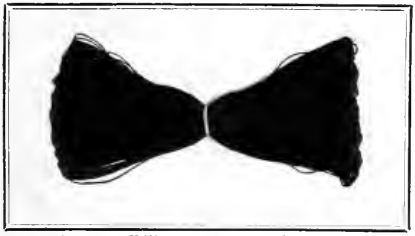


Nº 19. — **Thiocatechine J** 10 0/0 fixée au chrome.

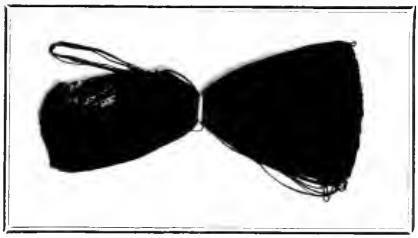


Nº 20. — **Thiocatéchine 3** 15 0/0 fixée à l'acide.

(*Société des Matières colorantes de Saint-Denis.*)

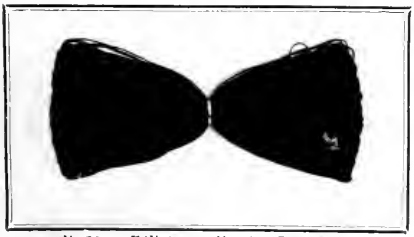


Nº 21. — **Héliotrope diamine G** 2 0 0.

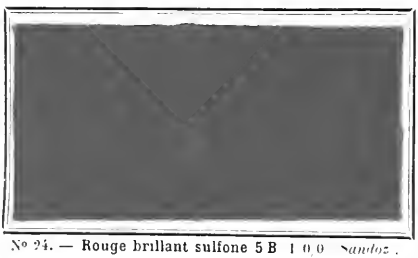


Nº 22. — **Héliotrope diamine B** 2 0 0.

(*Cassella et Manufacture Lyonnaise.*)



Nº 23. — **Héliotrope diamine B** 4 0 0.
Diazotée et copulée avec β-naphtol (*Cassella*).



Nº 24. — **Rouge brillant sulfone 5 B** 1 0 0 (*Sandoz*).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 64. — Tome VI — 1er avril 1902

SUR LES XYLYLÈNE-DIAMINES ET LES MATIÈRES COLORANTES QUI EN DÉRIVENT

Par MM. E. NOELTING et G. THESMAR.

La théorie fait prévoir onze xylylène-diamines isomères ; quatre dérivés de l'*ortho* et du métaxylène, trois du *para*. Au point de vue de la position respective du groupe méthyle, quatre appartiennent aux séries *ortho* et *méta*, trois à la série *para*. Jusqu'à ces derniers temps, on en connaissait seulement six, les cinq autres ont été obtenus par nous, en partie en collaboration avec M. A. Braun (1).

Nous avons soumis ces onze isomères à une étude comparative au point de vue de leurs propriétés colorables.

Dans la bibliographie chimique, plusieurs des xylylène-diamines sont décrites comme des substances très décomposables.

Il n'en est pas ainsi quand elles sont pures. Elles sont alors toutes blanches et parfaitement stables.

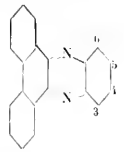
Le tableau ci-après (p. 74) résume leurs principales réactions.

Les réactifs sont ajoutés aux chlorhydrates, aux sulfates ou aux acétates.

Les réactions générales des xylylène-diamines sont analogues à celles des dérivés du benzène et du toluène de la même série ; il y a toutefois certaines différences caractéristiques provenant de la présence des groupes méthyle et dépendant de leur position.

Dérivés des ortho-diamines.

Les quatre ortho-diamines se condensent très facilement avec la phénanthrène-quinone en solution acétique et donnent des azines bien cristallisées en aiguilles jaunes, solubles avec coloration rouge sang dans l'acide sulfurique concentré. Leur formule générale est :

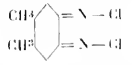


les méthyles se trouvant en **3.4** ; **4.5** ; **3.5** et **3.6**.

Elles ne se distinguent en rien des dérivés non méthylés.

Ces para-diamines telles que phénylène-diamine, naphtylène-diamine, donnent facilement des quinone-dichlorimines, tandis qu'avec les ortho-diamines, sauf pour l'ortho-naphtylène-diamine **12**, on n'en avait pu obtenir jusqu'à présent à l'état de pureté. Ces quatre ortho-xylylène-diamines donnent, comme on le voit par le tableau ci-dessus, en solution acétique avec le chlorure de chaux un précipité, mais seulement avec la diamine dans laquelle les deux positions *para* vis-à-vis des groupes NH^2 sont occupées, nous avons réussi à obtenir la chlorimine à l'état pur et cristallisé.

Ce dérivé dont la formule est



se prépare de la manière suivante :

1 partie de diamine est dissoute dans 400 parties d'eau à 0° additionnée de 2 1/2 parties d'acide acétique et traitée par un excès de solution de chlorure de chaux. Le précipité jaune floconneux est filtré rapidement à la trompe, lavé à l'eau, séché sur la porcelaine poreuse, puis dissout dans l'éther. La solution éthérée est agitée quelques minutes avec du carbonate de potasse et du noir animal, filtrée et évaporée.

(1) Noelting, Braun et Thesmar, *Berichte*, 1901, **34**, p. 2251.

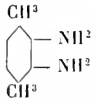
Tableau des réactions des xylylène-diamines.

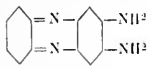
		$FeCl^3$.	$K^2Cr^2O^7$.	$NaNO^2$ solution acétique.	$Ca(OCl)^2$ solution acétique.
I.	P. de f. 89°.	Coloration rouge intense passant au violet par addition d'acide en excès.	Coloration rouge et précipité brun-rouge, soluble dans l'acide sulfurique dilué. En chauffant, odeur de quinone.	Au premier moment solution brune, qui se trouble bientôt, en laissant déposer un précipité cristallin du dérivé azimino.	Précipité jaune floconneux, très soluble dans l'éther, mais ne cristallisant pas de ce dissolvant.
II.	P. de f. 125-126°	Coloration bleu vert, passant au vert par addition d'acide.	Coloration jaune passant au brun par addition d'acide. En chauffant, odeur de quinone.	D'abord solution jaune, puis précipité blanc (azimino).	Précipité jaune cristallisant de l'éther en aiguilles jaunes $C^6H^2(CH^3)^2(NCl)^2$.
III.	P. de f. 77-78°	Coloration rouge cerise.	A froid précipité brun, à chaud solution rouge et odeur de quinone.	D'abord solution jaune, ensuite précipité blanc (azimino).	Précipité jaune floconneux, très facilement soluble dans l'éther, mais pas cristallisable.
IV.	P. de f. 75°	Coloration rouge cerise. En solution concentrée précipité cristallin rouge foncé.	Coloration cerise; à chaud odeur de quinone.	Solution jaune, ensuite précipité blanc (azimino).	Comme ci-dessus.
V.	P. de f. 65-66°	En solution neutre pas de coloration. En solution sulfurique, rien à froid mais coloration cerise à chaud	et odeur de quinone.	Précipité brun foncé teignant les fibres animales et le coton mordancé au tannin.	Précipité brun goudronneux, très soluble dans l'éther.
VI.	P. de f. 66-67°	Id.	Id.	Id.	Id.
VII.	P. de f. 104-105°	En solution neutre pas de coloration. En solution sulfurique rien à froid, coloration orange après quelque temps à chaud.		Coloration jaune faible, le liquide ne teint le coton tanné que faiblement. En solution d'acide minéral formation d'un diazo.	Id.
VIII.	P. de f. 102-103°	En solution neutre pas de coloration. En solution sulfurique rien à froid, à chaud coloration cerise	et odeur de quinone.	Coloration brun rouge. La solution teint le coton mordancé au tannin.	Id.
IX.	P. de f. 116°	En solution neutre ou acétique : Colorat. verte passant par l'addition d'un excès de réactif peu à peu au violet et rouge. En solution sulfurique pas de coloration, même à chaud. Odeur de quinone.	Coloration verte et précipité vert, à chaud le liquide devient rouge et sent le quinone.	Au premier moment solut. vert foncé passant tout à coup au jaune clair. En chauff. odeur de quinone. En solution chlorhydrique ou sulfur. format. d'un diazo.	Précipité jaune floconneux, cristallisant de l'éther en belles aiguilles. Dichloroquinoue dimino : $C^6H^2(CH^3)^2(NCl)^2$.
X.	P. de f. 103-104°	En solution neutre ou acétique : Coloration verte passant à chaud ou par addition d'un excès de réactif au jaune. En solution sulfurique pas de coloration. A chaud, odeur de quinone.	Coloration verte et précipité vert passant à chaud au violet noir avec dégagement d'odeur de quinoue.	Id.	Id.
XI.	P. de f. 149-150°	Id.	Id.	Id.	Id.

On obtient ainsi de longues aiguilles jaunes insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'éther, un peu moins dans l'alcool. Chauffées, elles noircissent vers 70° et explosent à 87° ; elles noircissent rapidement tout en conservant leur structure cristalline. La teneur en azote correspond à la formule ci-dessus, mais pour le chlore on trouve toujours un peu moins que la théorie ; les réducteurs régénèrent l'ortho-diamine primitive.

La chlorimine réagit très facilement avec les amines primaires, secondaires et tertiaires ainsi qu'avec les phénols en donnant des matières colorantes, ayant, dans le cas des amines, les caractères généraux des safranines.

L'aniline donne une matière colorante rouge, la diméthylaniline, un violet bleu.

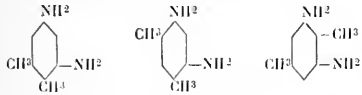
En oxydant la diamine  par le chlorure ferrique, on obtient un colorant rouge brun très bien cristallisé, ressemblant à tous les points de vue à la diaminophénazine



dérivée de l'*o*-phénylène-diamine.

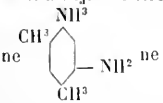
Dérivés des métadiamines.

Les trois métadiamines ayant une position para libre vis-à-vis d'un groupe NH^2 :

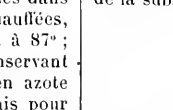


donnent très facilement des chrysoïdines.

Le dérivé de l'orthoxylylène-métadiamine teint en nuances jaunes peu brillantes, celui de la métaxylylène-métadiamine donne des tons brun orangé très vifs et très intenses, le dérivé de la paraxylylène-métadiamine est orange sur coton tanné, jaune sur soie. On voit donc que la position des méthyles dans le diamino-azobenzol a une grande influence sur la nuance.

M. Witt a déjà montré que le méta-xylylène-diamine  ne fournit ni chrysoïdine, ni eurbodine. Par contre les trois autres diamines donnent facilement des eurbodines et ici encore l'influence de la position sur la nuance est considérable.

Ces eurbodines sont les dérivés diméthylés de la substance mère :



ayant les méthyles en **1'3'** ; **1'4'** resp. **3'4'** correspondant au méta, para et ortho-xylène. La première teint la soie, la laine et le coton tanné en violet rougeâtre, la seconde en violet, la dernière en rouge carmin pur.

Dérivés des para-diamines.

Les trois paradiamines donnent nettement par oxydation les trois quinones. Avec le chlorure de chaux, on obtient, en opérant ainsi qu'il a été décrit pour l'ortho-dérivé, les trois chloroquinone-diamines à l'état de pureté.

Leurs réactions sont tout à fait analogues à celles du dérivé de la para-phénylène-diamine.

Les safranines des xylylène-diamines ont été préparées de la manière suivante : On dissout 4 gr. 5 de la diamine, (1 molécule), 6 gr. 2 d'aniline (2 mol.), 10 gr. d'acide chlorhydrique concentré (3 mol.) et 5 gr. d'acide oxalique (1 mol.) dans 500 c. c. d'eau. Après refroidissement, on verse le liquide sur du bioxyde de manganèse en pâte préparé au moyen de 20 gr. de permanganate de potasse. Il se produit immédiatement une indamine bleue ; on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide devienne rouge franc (2 heures environ), on filtre, chauffe le filtrat avec un peu de craie, pour précipiter des colorants violets formés par une réaction secondaire, filtre de nouveau, additionne d'un peu d'acide chlorhydrique et précipite au sel. La safranine se précipite à l'état micro-cristallin. On les purifie par une nouvelle dissolution et précipitation au sel. Le dérivé de l'orthoxylène teint en rouge écarlate, plus jaunâtre que la phénosafranine même, les deux autres sont beaucoup plus bleuâtres que la safranine ordinaire ; elles ont presque la nuance de l'aposafranine, mais sont plus brillantes.

Les trois para-diamines donnent aussi aisément des indophénols.

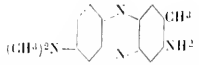
(Mulhouse, École de chimie.)

SUR LES PROPRIÉTÉS TINCTORIALES DE LA 2. 3 DIOXYPHÉNAZINE

Par M. E. NOELTING.

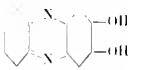
On sait depuis longtemps que les dérivés aminés de la phénazine, les monaminophénazines (eurbodines) et les diaminophénazines sont des matières colorantes basiques. L'une d'entre elles, le rouge de toluylène de Witt a même

un emploi industriel sous le nom de « rouge neutre » :

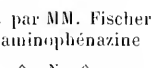


Les monoxyphénazines ont à la fois des propriétés basiques et phénoliques; leur pouvoir tinctorial semble être faible comme d'ailleurs aussi celui des monaminophénazines.

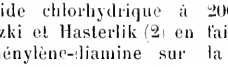
Les dioxyphénazines sont assez peu connues et n'ont pas été examinées du tout au point de vue des propriétés colorantes. Il était probable que celles qui ont deux groupes hydroxyle en *ortho* pourraient se fixer sur les mordants. L'une dioxyphénazine remplissant ces conditions :



a été préparée par MM. Fischer et Hepp (1) en chauffant la diaminophénazine



avec l'acide chlorhydrique à 200°, et par MM. Nietzki et Hasterlik (2) en faisant réagir l'ortho-phénylène-diamine sur la dioxyquinone :



Les essais de teinture que j'ai faits avec ce corps montrent qu'il est à la fois un colorant basique et un colorant à mordants. Sur soie, laine et coton mordancé au tannin, il donne des nuances jaunes; il teint en jaune également la laine chromée. Sur les bandes à mordants métalliques de MM. Scheuer et Brylinski, il donne les teintes suivantes :

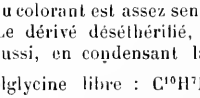
Al, orange ; *Cr*, brun; *Fe*, brun rouge foncé; *Cr*, olive jaunâtre; *Cu*, brun rouge; *Bi*, comme *Cu*, mais plus faible; *Ce*, *Th*, *Zr*, Y, orange brunâtre ; *Bi*, orange plus clair. Tous les autres mordants, sauf Sb, sont teints aussi en orange jaune, mais plus faiblement. Ces teintes résistent jusqu'à un certain point au savon; celles sur *Cr* sont même très solides.

(Mulhouse, École de chimie.)

SUR UN NOUVEAU COLORANT BLEU DÉRIVÉ DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Par M. D. MARON.

Si l'on condense la cétone de Michler avec l'éther de l'α-naphtylglycine $C^{10}H^7N\diagup\!\!\diagdown^{CH^2COOC^2H^5}_{H}$ en présence d'oxychlorure de phosphore, on obtient un colorant bleu très bien cristallisé, répondant à la formule :



C'est donc un analogue du bleu Victoria nouveau, dérivé de l'α-éthyl-naphtylamine, dans lequel le groupe éthyle est remplacé par $CH^2COOC^2H^5$. Par suite de ce remplacement, la richesse du colorant est assez sensiblement augmentée. Le dérivé déséthérifié, que l'on peut obtenir aussi, en condensant la cétone avec la naphtylglycine libre : $C^{10}H^7N\diagup\!\!\diagdown^{CH^2COOH}_{H}$ ne présente par contre aucun intérêt.

La préparation du colorant ci-dessus a été brevetée en Allemagne sous le numéro 128176 à la date du 2 avril 1901.

(Mulhouse, École de chimie).

TANNINDIGOTINE

Par M. C. KURZ.

La fabrication courante des enlevages colorés, sur tissus teints en indigo, à l'aide des chromates, de l'albumine et des laques, offre de nombreux inconvénients inhérents à la méthode.

Il faut avoir des gravures profondes qui fournissent beaucoup, d'où la difficulté de faire des dessins fins.

Les couleurs, composées de laques, si elles ne sont pas parfaitement broyées, restent facilement dans la gravure, et ce n'est souvent que lorsque les pièces sont rongées, c'est-à-dire trop tard, qu'on s'aperçoit qu'une partie de la marchandise est manquée.

Les laques, par leur opacité, donnant toujours aux enlevages un aspect mat, il est bien difficile d'empêcher que les tissus, imprimés ainsi, n'aient un aspect un peu commun.

Aussi faisions-nous en 1897-1898 des essais en vue de trouver un autre procédé, et c'est ainsi que, pour le blanc et rouge, nous fûmes conduits au procédé à la paranitraniline déjà publié (*Färber Zeitung*, février 1897).

Pour les autres coloris, les réserves au tannin donnent d'intéressants résultats.

Lorsqu'on imprime sur tissu blanc du tannin en quantité suffisante, convenablement épaissi, et, qu'après séchage, on teint en indigo, les parties imprimées sont réservées.

On obtient ainsi une réserve blanche.

(1) *Berichte*, 1890, **23**, p. 843.
(2) *Berichte*, 1891, **24**, p. 1338.

Pour obtenir des réserves colorées, il suffit d'ajouter à la réserve blanche, des colorants basiques dissous dans une petite quantité d'eau ou d'acide acétique.

Le rose par exemple s'obtient avec la couleur suivante :

150 gr. épaississant.
75 — tannin en poudre.
10 — rhodamine 6G,
75 — acide acétique 7°.

L'addition d'une certaine quantité de kaolin améliore encore le résultat.

On vaporise pendant une heure, teint en indigo, passe en acide, additionné si l'on veut d'émétique, lave et sèche.

Ces réserves s'impriment facilement et ont la vivacité ainsi que la transparence des colorants basiques.

Ces résultats m'ont conduit à examiner de plus près l'action que pouvait avoir, dans cette circonstance, le tannin sur l'indigo réduit; car je pensais que cette action de réserver l'indigo réduit, était de la part du tannin, purement mécanique.

Or, il n'en est pas ainsi, et il y a bien réaction chimique, ainsi que le prouvent les recherches que j'ai poursuivies, et dont voici les principales conclusions.

Si on ajoute une solution de tannin à une solution d'indigo convenablement réduit, celui-ci est complètement précipité, sous la forme d'un produit parfaitement blanc, que, d'après son mode de formation, j'appellerai « tannindigotine ».

La réaction est parfaitement nette, et la précipitation complète, pour ainsi dire quantitative.

Il ne reste, après filtration, plus trace d'indigo dans les eaux mères qui passent à peu près incolores.

Le produit obtenu semble avoir une constitution bien définie, car, d'après les nombreux essais auxquels je me suis livré, la précipitation complète exige, pour une même quantité d'indigo, des quantités toujours constantes de tannin, même en opérant à des concentrations différentes.

Le rendement, et aussi la qualité du produit dépendent naturellement de la nature de l'indigo sur lequel on opère.

Si, avec un kurpah ordinaire, on obtient un précipité grisâtre, on obtient avec un bon bengale, un raffiné, ou mieux encore l'indigo de la *Badische*, un produit absolument blanc.

Avec l'indigo synthétique, les eaux mères sont à peu près incolores, tandis qu'avec le produit naturel, elles sont plus chargées, et il semble alors que, tandis que l'indigotine pure a été complètement précipitée, le brun et le rouge d'indigo, qui l'accompagnaient, passent intégralement dans l'eau sans avoir réagi en aucune façon sur le tannin.

Il y aurait donc là un moyen de séparer l'indigo pur des sous-produits qui l'accompagnent dans le produit naturel.

Voici la meilleure façon d'opérer :

25 gr. d'indigo synthétique en poudre sont délayés avec :
200 gr. d'eau chaude.

On y ajoute alors un lait de bonne chaux formé de :

38 gr. chaux vive et
150 gr. d'eau bouillante.

Puis peu à peu en brassant, le mélange de :

19 gr. de poudre de zinc et
50 cc. d'eau.

Compléter à 1 litre avec de l'eau à 80°. En agitant de temps en temps, chauffer une heure au bain-marie à 80° C., puis laisser la réduction s'opérer jusqu'au lendemain.

On décante la partie liquide, à laquelle vient s'ajouter l'eau tiède (30°), avec laquelle on lave 3 ou 4 fois le dépôt par décantation.

Il faut éviter le plus possible l'oxydation en opérant dans des vases couverts ou bouchés, et en siphonnant, d'un récipient dans l'autre, la partie liquide.

A cette solution, on ajoute en brassant énergiquement :

25 gr. de tannin en poudre dissous dans 200 gr. eau à 50°.

On peut filtrer immédiatement ou laver tout à son aise le produit, par décantation, avec de l'eau.

Je dis tout à son aise, parce qu'à partir du moment où le tannin est ajouté, il n'y a plus d'oxydation possible et on peut laver et filtrer à l'air sans se presser.

On obtient ainsi environ 200 grammes d'une pâte très blanche, qui sera seulement un peu bleutée par de l'indigo, si on n'a pas opéré avec précaution en séparant la solution d'indigotine, comme il est dit plus haut. (On peut également sans inconvénient, siphonner la solution d'indigotine sur la solution tannique.)

Cette pâte blanche, mise en vase fermé, conserve indéfiniment sa couleur.

Exposée à l'air, elle s'oxyde très difficilement et, au bout de plusieurs jours, la couche supérieure seule devient du plus beau bleu indigo foncé.

Pour que l'oxydation soit complète, il faut avoir soin d'exposer à l'air dans un vase plat, et remuer très souvent la pâte.

Cette oxydation s'opère plus rapidement si on sèche le produit; et pour obtenir cette tannindigotine sous forme d'une poudre jaunâtre, il faut sécher à l'abri de l'air, à une température peu élevée.

Cette indifférence pour l'oxygène de l'air, montre bien que le nouveau produit a une autre

constitution, lorsqu'on la compare à l'avidité de l'indigo réduit pour le même oxygène.

Le produit est absolument le même si, au lieu de chaux et zinc, on emploie un autre réducteur tel l'hydrosulfite, par exemple.

Je reste cependant peu partisan de cette méthode, très onéreuse, de réduction, tant au point de vue du prix qu'à celui des résultats obtenus, et je suis convaincu, par expérience, que son emploi dans quelques fabriques d'impression, subsiste encore par une simple question de mode ou d'engouement.

Dans les essais présents, j'ai pu m'assurer encore une fois des infériorités de ce procédé sur celui à la chaux et au zinc.

Alors que les quantités données plus haut : 38 grammes de chaux et 19 grammes de zinc, ont suffi pour réduire, de la façon la plus convenable, 25 grammes d'indigo pur, il n'a pas fallu moins de 225 cc. de bisulfite de soude transformé en hydrosulfite.

Et, malgré cela, non seulement la réduction était moins belle, mais le rendement en tannindigotine était également moindre.

Tannindigotine et tannindigo. — Suivant les explications qui précèdent, j'obtiens donc à volonté deux produits, l'un blanc, l'autre réoxydé, de couleur bleu indigo foncé.

Je n'ai trouvé aucune application pratique du produit oxydé, si ce n'est qu'il pourrait au besoin, servir à doser approximativement l'indigo.

Il se fixe aussi sur tissu par le procédé Schlieper-Baum, mais donne de plus mauvais résultats que l'indigo pur.

Quant au produit blanc, il se fixe directement sur la fibre de coton sans le secours d'aucun autre produit, en se réoxydant par un court vaporisage.

Le tannin qui entre dans sa constitution lui sert très probablement de fixateur.

Pour son emploi en impression, on le mélange avec de la gomme, de préférence aux autres épaississants, et on vaporise plus ou moins longtemps d'après la durée exigée par les couleurs imprimées simultanément.

Lorsque la couleur travaille seule, un vaporisage de quelques minutes suffit.

La quantité de pâte d'indigotine à employer dépend de la teinte plus ou moins foncée qu'on veut obtenir et avec 25 p. 100, on obtient un bleu foncé.

Dans les tons moyens et clairs, on obtient de plis gris bleus très purs et solides.

Darnétal, février 1902.

NOUVELLES COULEURS

Diazorubine B (*Bayer*).

(*Éch. n° 25*).

C'est un colorant destiné à être diazoté sur la fibre; sa nuance directe est peu intéressante. On teint avec 3 % de colorant, 15 % sulfate de soude et 2 % carbonate de soude, ces deux derniers calcinés; la nuance obtenue est diazotée avec 3 % nitrite de sodium et 10 % ac. chlorhydrique. En développant avec le sel A on a un rouge bleuâtre solide au lavage.

Le même procédé est applicable à la mi-soie.

Les nuances diazotées et développées se laissent assez bien ronger au sel d'étain et à la poudre de zinc.

Brun katiguène V extra (*Bayer*).

(*Éch. n° 26*).

Cette nouvelle marque fournit des nuances brun rouge que l'on ne pourrait obtenir jusqu'ici sans nuancer les bruns katiguènes. On emploie pour teindre le procédé habituel.

Pour l'impression, il faut employer des rouleaux nickelés, comme il est recommandé d'ailleurs pour tous les colorants soufrés. Nous avons déjà donné une recette d'impression générale s'appliquant aux couleurs katiguène (Voy. p. 65).

Thiocatechine II (*Soc. Mat. color. Saint-Denis*).

(*Éch. n°s 27 et 28.*)

La thiocatéchine II complète la série des thiocatéchines dont nous avons déjà parlé (Voy. p. 65). Ses propriétés sont les mêmes, ainsi que la façon de l'appliquer; la fixation s'effectuant en acide sulfurique, en bichromate ou en sulfate de cuivre. On donne plus de souplesse aux fils en les savonnant ou en les passant en bain bouillant de sulforicinate de soude (4 %) rendu alcalin par une addition de 2 % de soude.

En associant la thiocatéchine II, soit avec les autres marques de thiocatéchine, soit avec le cachou de Laval ou le noir Saint Denis et le noir Vidal, on obtient toute une série de nuances mode variées.

Bleu pur Zambèze 4B (*Act. Gesell.*).

(*Éch. n° 29*).

Le bleu pur Zambèse 4B teint directement le coton et, par développement au β-naphtol, il fournit un bleu indigo, intéressant par sa solidité au lavage et à la lumière. Il a en outre l'avantage de se ronger facilement aux sels d'étain, en fournissant des blancs très purs.

La teinture sur tissu s'effectue aux jiggers sur bain de sulfate de soude et de soude. Après essorage on laisse refroidir et diazoter en passant, pendant 1/2 heure, dans un bain renfermant 3 % de nitrite et 1,2 % ac. chlorhydrique à 20° B; on lui ajoute en outre 100 gr. de sel par litre d'eau. Après essorage, on développe à froid avec 1 % β-naphtol et 2,5 % soude caustique à 40° B. Après 1/4 à 1/2 heure on lave.

Pour ronger, on emploie les formules suivantes :

I. 200 gr. amidon.
1 lit. acétate d'étain 18° B.
Faire bouillir et ajouter :
35 gr. sel d'étain.

II. 1000 gr. amidon acétique.
50 — sulfocyanure d'ammonium.
150 — sel d'étain.

Notre échantillon a été obtenu avec le rongeant II après teinture avec 3 % de colorant. On a vaporisé 2 à 4 h., passé à 30° C. dans un bain renfermant 20 gr. HCl à 20° B. par litre; on a ensuite lavé, savonné à 40° C. et lavé.

En mélangeant à ces rongeants diverses couleurs on a des enlevages colorés.

Noir thion BE (*Kalle*).

(*Éch. n° 30*).

Nous avons déjà eu l'occasion de parler de ce noir sulfuré (t. 5, p. 265). Comme nous l'avons dit, les nuances directes de ce colorant sont bien noires, mais elles acquièrent un ton plus bleuâtre, comme on peut s'en rendre compte en comparant notre échantillon avec celui déjà donné (n° 101, année 1901).

Il suffit de traiter le tissu 1/4 d'heure, à 80-85° C., dans un bain, renfermant par litre 1 gr., 5 bichromate et 3 gr. d'alun.

Brun naphtamine BE (*Kalle*).

(*Éch. n°s 31 et 32*).

En mélange avec un noir, comme le noir carbone BW, cette couleur permet d'obtenir des nuances mode que l'on modifie par un traitement au bichromate et sulfate de cuivre (Voir les échantillons n°s 31 et 32).

La teinture directe s'obtient en teignant 1 h. au bouillon, sur bain de 20 % sel marin et 1 % soude calcinée. Après rinçage, on traite 1/2 heure au bouillon dans un bain monté avec :

3 % sulfate de cuivre.
1 — bichromate.
1 — ac. acétique.

Indigo synthétique (*Farbw. Meister Lucius et Brüning*).

Par circulaire, cette maison informe sa clientèle qu'elle a entrepris la fabrication de l'indigo synthétique sur une grande échelle. Les procédés employés pour cette fabrication sont naturellement différents de ceux mis en œuvre par la Badische, mais on ne sait pas au juste quels ils sont. Les fabriques de Hœchst sont en effet concessionnaires de deux séries de brevets relatifs à la synthèse de l'indigo; ceux de la Société chimique des usines du Rhône, qui mettent en œuvre la condensation de l'aldéhyde benzoïque *o*-nitré avec l'acétone, et ceux de Rossler, qui ont trait à l'action de l'amide de sodium sur la phénylglycérine carbonique (B. r. 312763, *B. G. M. C.*, 1902, p. 22, 49).

Quoi qu'il en soit, les Farbwerke préconisent pour la teinture en indigo sur laine une nouvelle cuve basée sur l'emploi de l'indigo réduit à l'avance.

Dans une cuve en bois, contenant environ 3000 lit. d'eau chauffée à 50-55° C., on ajoute 1 à 2 lit. d'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline. Puis on ajoute successivement :

10 lit. solution de colle forte 1/10, fraîchement préparée.
10 à 15 lit. hydrosulfite à 20° B. faiblement alcalin).
5 à 10 lit. solution d'indigo réduit à 20 %.

L'aspect de la cuve est jaune verdâtre, la coloration jaune pur indiquerait un excès d'alcali ou d'hydrosulfite, la coloration verte indiquerait le contraire.

La cuve ainsi préparée, on y introduit la marchandise à teindre (100 k.) et on met l'appareil en marche, puis, après 5 à 10' on ajoute une quantité de bisulfite à 38° B., coupé de son volume d'eau, suffisants pour aciduler la cuve, ce que l'on vérifie au papier de tournesol. Il faut, en général, de 2 à 4 litres de bisulfite pour faire tirer les 4/5 de l'indigo.

La teinture dure environ 1/2 heure, on déverdit ensuite rapidement, de préférence par un traitement à l'eau froide.

Après chaque opération, on neutralise et rend à nouveau la cuve faiblement alcaline par l'addition de 1 à 2 lit. d'ammoniaque; on ajoute la quantité nécessaire d'hydrosulfite et d'indigo réduit I pour ramener la cuve à sa richesse primitive. Cinq litres de solution de colle suffiront pour cette seconde opération ; par la suite, toute nouvelle addition sera inutile.

L'avantage de cette cuve à l'indigo réduit serait d'éviter la formation, sur la laine, de savon calcaire comme cela arrive avec les cuves à fermentation, d'où facilité pour le travail ultérieur de la laine. Sa faible alcalinité permet d'éviter l'inconvénient des cuves à l'hydrosulfite dont la forte alcalinité attaque la laine et la rend cassante.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 février 1902.*

La séance est ouverte à 5 heures 3/4. — Présents : MM. A. Scheurer, secrétaire, F. Binder, P. Dosne, Cam. Favre, Rob. Haffely, Alb. Keller-Dorian, E. Keller, E. Noelting, Cam. Schœn, A. Thierry-Mieg, C. Vaucher, F. Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, Rob. Weiss, F. Oswald ; total : 16 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après les rectifications suivantes :

Rectifications. — 2me page, 16me ligne, lire : « .... recouvrir le rouleau d'une hachure, puis à reporter. ... ».

M. Albert Scheurer demande une rectification au sujet de la chute de résistance indiquée comme effet du chlorage au tambour.

2me page, 2me ligne : L'affaiblissement de 20 à 30 % a été obtenu dans un seul essai, et il est probable, sinon certain, que cet affaiblissement est dû à un accident indéterminé. Les autres séries d'essais n'ont pas donné le même résultat.

Manuscrits de Gonfreville, de Widmer et de Quémizet. — M. Jules Garçon adresse à la Société une note traitant de ces trois documents, et spécialement du dernier qui est très peu connu. — Le comité vote l'impression de cette note au Bulletin.

Encyclopédie Jules Garçon. — L'auteur a adressé à la Société le 34me fascicule de sa publication : *Society of Dyers and Colourists.*

Brosse-fournisseur en plumes. — M. Stricker adresse au comité le rapport suivant, aux conclusions duquel le comité s'associe :

Rapport sur la demande de prix pour la brosse-fournisseur Krieger.

Messieurs,

Vous avez soumis à mon examen une brosse-fournisseur, envoyée à la Société par la veuve du brossier H. Krieger, de Hohenlimburg.

Cette brosse est faite avec des tuyaux de plumes, fixés par de la poix dans les parties percées d'un cylindre en bois, servant de monture. Par ce moyen les tuyaux de plume ne sont fixés qu'imparfaitement, et la brosse les abandonne, avec une grande facilité, dans la couleur. Ce défaut rend la brosse inemployable. — Comme c'était à prévoir, les plumes sont rapidement attaquées par des couleurs alcalines; la brosse est donc sous ce rapport moins bonne que les brosses en crin végétal, et ne présente guère d'avantage sur les brosses en soies de porc, tout en étant sensiblement plus chère que ces deux dernières (M. 75 contre fr. 45 et 65).

Cette brosse ne remplissant donc pas les conditions du prix 43, je vous propose de ne pas décerner la médaille prévue par ce prix. Th. Stricker.

Gravure sur rouleaux. Nouveau procédé de M. Zemb. — MM. J. Dépierre, Alb. Keller et Ch. Weiss donnent communication de leur rapport sur cette question. — Le comité s'associe aux conclusions du rapporteur et vote l'insertion du rapport au procès-verbal et le dépôt de la communication de M. Zemb aux archives de la Société. Voici ce rapport :

Rapport de MM. J. Dépierre, Alb. Keller et Ch. Weiss sur le procédé de gravure de M. Zemb.

Mulhouse, le 4 février 1902.

L'inventeur de la nouvelle gravure par la galvanostégie paraît ne pas être au courant de ce qui se fait dans les ateliers de gravure, jusqu'à ce jour, car il y a des années qu'on se sert de la galvanoplastie pour obtenir des dessins en blanc sur les rouleaux molletés, en hachures ou en soubassements.

Sa manière de peindre le calque à l'envers avec de l'encre grasse, pour être porté sur le rouleau gravé mécaniquement, de façon que cette encre fasse réserve contre les dépôts galvaniques, n'est pas pratique; il est impossible d'obtenir des contours nets pour l'impression, cette encre ne pouvant que couvrir irrégulièrement les parties qu'elle doit réserver; elle ne peut pénétrer que difficilement au fond de la gravure, c'est-à-dire des hachures.

Son procédé d'égaliser les dépôts galvaniques par le laminage, ne peut donner un rouleau assez uni, la compression détachant les parties insuffisamment adhérentes, et faisant baver, en les écrasant, celles qui sont bien fixées.

Pour éviter ces inconvénients, les graveurs qui emploient la galvanoplastie, se servent, pour égaliser leurs rouleaux, de limes fines et très larges destinées à enlever les aspérités, et terminent le travail avec des pierres à aiguiser spéciales.

En finissant, l'inventeur propose de refaire les contours du dessin, travail délicat et très dispendieux.

Pour ces différentes raisons, ce procédé ne paraît ni nouveau, ni pratique, et votre commission propose le dépôt aux archives, avec mention au procès-verbal.

J. Depierre, Keller, Ch. Weiss.

Histoire de l'Indienne. — Sur l'avis du rapporteur, M. Wehrlin, le comité décide que le document manuscrit de M. Alb. Schlumberger sera relié et déposé dans la bibliothèque de la Société.

Noir campêche sur naphtolate de soude, et bleu réserve au prussiate sous rouge de paranitraniline. — Le comité, se ralliant aux conclusions du rapporteur, vote l'impression au *Bulletin* des deux plis cachetés de M. Langer, suivis du rapport de M. Alb. Frey.

Enlevages à la poudre d'aluminium et de magnésium. — M. Robert Weiss a essayé comme enlevage la poudre d'aluminium et celle de magnésium, dès 1891. Ces essais sont consignés dans un carnet de fabrication portant tous les caractères d'authenticité requise en pareille matière, et que M. Weiss soumet à ses collègues. Le comité prie l'auteur d'en faire un extrait pour le procès-verbal.

Communication de M. Weiss :

Enlevages à la poudre d'aluminium et de magnésium, par M. Robert Weiss.

Kingersheim, le 13 février 1902.

Monsieur le secrétaire du Comité de chimie,
à Mulhouse,

Désirant trouver un rongeant-réducteur pour laine, agissant sans émettre de gaz réducteurs, et ayant observé que le zinc en poudre ronge insuffisamment lorsqu'il n'est pas additionné de bisulfite, j'ai essayé, dans ce but, les poudres de magnésium et d'aluminium.

Le premier essai relevé sur mon agenda a été fait le 7 juillet 1891.

J'ai imprimé sur laine chlorée plaquée en vert méthyle 3J, de Durand et Huguenin, la couleur suivante :

Magnésium en poudre.....	15 gr.
Zinc en poudre.....	110 —
Sulfite neutre de soude liquide.	170 —
Eau de gomme.....	110 —
Gomme sèche.	40 —

et vaporisé.

Le 17 juillet 1891, j'ai imprimé la première couleur à l'aluminium sur un mélange de vert XA, de Geigy, et de violet 170, de Poirier :

Aluminium en poudre.....	40 gr.
Zinc en poudre.....	225 —
Eau de gomme.....	450 —
— bouillante	100 —
Sulfite neutre de soude.....	100 —
Ammoniaque.....	10 —

vaporisé une heure.

Le 10 décembre 1891, j'imprime sur laine teinte en mode, vieux rose, héliotrope, nuances établies avec la benzoazurine, l'Erika B et le jaune foulon, la couleur suivante :

Aluminium de Söllner.....	50 gr.
Oxalate neutre de potasse.....	50 —
Eau bouillante.....	100 —
— de gomme.....	150 —

Enfin, après des essais en petit avec différents sels neutres, acides ou alcalins, mis dans la couleur ou foulardés sur le tissu teint, j'imprime, le 29 décembre 1891, comparativement les deux couleurs :

A	Eau de gomme	1000 gr.
	Zinc en poudre	2500 —
	Bisulfite de soude	1500 —
B	Eau de gomme	1000 gr.
	Aluminium en poudre de Sollner	1500 —
	Sulfate de soude	1500 —
	Eau chaude	1000 —

couleurs avec lesquelles on a imprimé une ou deux pièces et qui ont été le point de départ de l'impression en grand.

Dans la suite, eu égard au prix élevé de l'aluminium en poudre, qui valait à ce moment M. 25. — le kilo, et à certains inconvénients; et d'autre part, au perfectionnement apporté au vaporisage, l'aluminium a été abandonné.

Je crois donc pouvoir dire par ces exemples qu'à partir de 1892, l'impression de la poudre d'aluminium n'était plus nouvelle comme rongeant.

Recevez, etc. Robert Weiss.

Acide formique et formiates; leur emploi dans la fabrication de l'indienne. — M. Alb. Scheurer communique au comité les observations suivantes :

L'emploi de l'acide formique et de ses sels n'a pas, jusqu'à ce jour, trouvé place dans l'impression des tissus en raison du prix élevé de ce produit.

J'ai le souvenir que le formiate d'alumine et celui de fer ont été essayés, avant 1868, comme mordants pour la teinture, et que les résultats obtenus n'ont pas été favorables; ces sels n'abandonnent pas aussi facilement leur acide que les acétates correspondants lorsqu'on les expose à l'aérage.

L'acide formique ayant un coefficient d'affinité quatorze fois plus élevé que l'acide acétique, il est très probable que la tension de vapeur des formiates est inférieure à celle des acétates et que ceux-ci, pour cette raison, se décomposent plus vite dans les étendages à fixer.

Cette condition, défavorable lorsqu'il s'agit de mordants à fixer par suspension à l'air, peut devenir un avantage en faveur de l'acide formique en d'autres cas : par exemple, dans certaines couleurs, au sein desquelles la matière colorante offre une tendance à déplacer l'acide acétique des acétates qui y tiennent lieu de mordants. Tel est le cas, entre autres, de la nitroalizarine dont la couleur à l'acétate d'alumine se détruit en quelques heures, même en présence d'un très grand excès d'acide acétique, tandis que celle au formiate se conserve quand on a soin d'y ajouter 100 gr. d'acide formique par litre. Il est inutile de multiplier les exemples de ce genre de couleurs, ils sont fort nombreux.

Aujourd'hui que l'acide formique est offert à un prix qui lui permet de concourir avec l'acide acétique, il ne peut manquer de trouver maintes applications dans les fabriques d'indiennes, car il est susceptible de remplacer l'acide acétique dans la plupart de ses emplois.

On peut substituer avantageusement l'acide formique à l'acide acétique dans la préparation de certains mordants d'étain, ainsi que dans la cuisson de certains épaississants, car l'acide formique ne dextrinifie pas l'amidon et n'attaque pas le tissu.

Par contre, il se montre moins bon dissolvant que l'acide acétique dans certaines couleurs au tannin, par exemple dans celle au bleu méthylène.

Une *Notice sur M. J.-B. Guimet*, et des *Notes sur la découverte de l'outremer*, envoyées par M. E. Guimet, sont déposés à la bibliothèque, ainsi que le *Dictionary of Dyes and Mordants*, de MM. Rawson, Gardner et Laycock, envoyé par MM. Ch. Griffin et Cie, à Londres.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

ROUEN. — *Séance du 13 septembre 1901.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/2 sous la présidence de M. Picquet, vice-président.

Présents : MM. Balanche, E. Blondel, Hoffmann, Kopp, Michel, Picquet et Ch. Reber.

Absents et excusés : MM. Reber père et G.-A. Le Roy.

Lecture est donnée d'une lettre imprimée qui a été adressée à la Société Industrielle par l'Association pour l'emploi industriel de l'alcool : cette lettre sera tenue à la disposition de nos collègues que la question intéresse, car il serait très difficile pour notre Comité de prendre autrement part à l'action que poursuit le Syndicat des alcools.

Une brochure de M. Emile Barbet, sous le titre de : « Nouveaux procédés de la rectification continue », sera déposée à la bibliothèque, avec remerciements à l'auteur.

M. Maurice Fleury, agent industriel au Havre, fait parvenir une lettre relative à un produit désincrustant, le pyroscophe. — Déposée aux archives.

MM. R. Soustre et Emmanuel Faure, de Bordeaux, désirent se renseigner sur la Cunao et le Cayda, deux produits tinctoriaux qui ont été étudiés d'une façon très détaillée par M. Picquet.

M. O. Picquet écrira en détail à MM. Soustre et Faure pour les renseigner sur l'état actuel de la question.

Le Comité reçoit ensuite communication de la lettre de M. Justin-Mueller, relative à un projet de questionnaire à publier dans le *Bulletin* de la Société Industrielle. Excellente en principe, l'idée demande à être approfondie ; nos collègues voudront donc bien faire savoir comment on pourrait donner satisfaction à M. Mueller, tout en rendant pratique la réalisation de son idée.

M. Blondel entretient le Comité du questionnaire A. F. A. S. et il se propose de demander l'envoi de ce bulletin-questionnaire pour notre bibliothèque.

M. Kopp reçoit les remerciements du Comité pour la lecture de son intéressante note : « Sur quelques nouveaux perfectionnements apportés dans la fabrication des sulfates d'alumine par l'alunite ». On adopte la proposition de la lecture de cette note en séance générale et aussi le tirage à part de 25 exemplaires.

La séance est levée à 6 heures 1/4.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

AZOBENZÈNE (Sur quelques propriétés de l') et de l'hydrobenzène, par MM. **FREUNDLER** et **BÉRANGER** (*Compte rendu*, **134**, p. 465).

La réaction de Frédel et Craft ne peut pas être utilisée pour la préparation des azoïques à fonction cétonique. Le diacétylhydrazobenzène employé dans ces recherches a été préparé, suivant la méthode connue, en chauffant plusieurs heures à l'ébullition de l'hydrazobenzène avec un excès d'anhydride acétique. En effectuant cette opération avec un produit commercial très riche en azobenzène, les auteurs ont obtenu, au lieu du dérivé acétylé, une *combinaison moléculaire* de ce dernier avec l'azobenzène, répondant à la formule :

$$2\,C^6H^5.Az.COCH^3).Az\,COCH^3).C^6H^5].C^6H^5.Az=Az.C^6H^5.$$

Cette combinaison cristallise *sans se dissocier*, en grands prismes orangés, fusibles à 99° solubles dans l'acide acétique, l'alcool chaud et le sulfure de carbone, très peu solubles dans l'alcool froid et le ligroïne.

O. B.

BENZOYLATION D'ACIDE GRAS (Sur la en présence d'ammoniaque ; formation d'amides, par **K.-J.-P. ORTON** (*J. Chem. Soc.*, 1901, p. 1351).

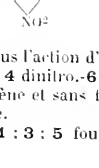
En traitant les acides aliphatiques monobasiques par un excès de chlorure de benzoyl en présence d'ammoniaque et de soude caustique, on obtient les amides des acides gras à côté de benzamide. Avec la méthylamine, on obtient les mythylamides. Si l'on chauffe d'abord l'ac. gras avec le chlorure de benzoyl, seuls à 100-120° pendant 2-3 heures avant de faire agir l'ammoniaque et la soude, le rendement de l'amide est meilleur et peut s'élever jusqu'à 75 % de l'acide employé.

Il est probable qu'il se forme d'abord dans la réaction un anhydride d'acide gras.

R. L.

TRINITROTOLUÈNE (Réduction du, par **J. COHEN** et **H. DAKIN** (*J. Chem. Soc.*, 1902, p. 26).

La réduction du trinitrotoluène **2 : 4 : 6** en solution d'alcool méthylique additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque concentrée par un courant d'hydrogène sulfuré fournit la **2 : 4** dinitro-**6** : tolylhydroxylamine (p. de f. 143-145°) :



Ce composé donne sous l'action d'acides minéraux concentrés (HCl) la **2 : 4** dinitro.-**6** : toluidine avec mise en liberté d'oxygène et sans formation de dérivé *p.*-aminohydroxylé.

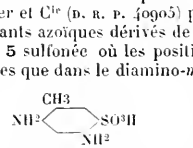
Le trinitrobenzène **1 : 3 : 5** fournit les mêmes réactions.

R. L.

COMPOSÉS DIAZOAMINÉS ET AMINOAZOÏQUES (Influence des substitutions sur leur formation), par **G.-T. MORGAN** (*J. Chem. Soc.*, 1902, p. 86).

Les dérivés substitués de la métaphénylènediamine où les deux positions paraortho sont occupées ne se condensent pas facilement avec les sels diazoïques et les rendements en composés aminoazoïques sont très faibles. Witt avait déjà observé que le diamino-*m.*-xylène symétrique ne fournissait pas de chrysoïne avec le diazosulfobenzène et contrecuisait ainsi les résultats de Grevingk (*Ber.*, 1888, **21**, 2419 et *Ber.*, 1884, **17**, 2426). L'auteur a trouvé que la réaction du chlorure de diazobenzène sur le diamino-*m.*-xylène symétrique ($CH^3 : NH^2 : CH^3 : NH^2 = 1 : 2 : 4 : 5$) en présence d'acétate de soude donne naissance à un précipité *jaune brunâtre* qui se décompose en un produit résineux avec dégagement d'azote même à froid, mais d'où l'on peut extraire au moyen d'alcool ou de benzène de petites quantités de composé aminoazoïque. Au contraire, le diamino-*m.*-xylène voisin ($CH^3 : NH^2 : CH^3 : NH^2 = 1 : 2 : 3 : 4$) donne quantitativement un composé azoïque *rouge*, comme la **2 : 4** toluylènediamine.

Il existe d'ailleurs un procédé breveté par la maison Oehler et Cie (D. R. P. 49905) pour la production de colorants azoïques dérivés de la **2 : 4** toluylène-diamine **5** sulfonée où les positions occupées sont les mêmes que dans le diamino-*m.*-xylène symétrique :



Cette dernière base a été combinée par l'auteur au diazoïque de la primuline sur la fibre : elle forme ainsi une matière colorante azoïque (1) jaune brunâtre tout à fait différente des composés que fournissent les diamines à position orthopara libre.

Les dérivés chlorosubstitués de la métaphénylène diamine et de la métatoluylènediamine ont amené aux mêmes résultats ; en général, la tendance des métadiamines disubstitués symétriquement à former des composés azoïques diminue quand l'acidité de la molécule augmente.

Les naphtylamines s'unissent aux diazos pour former directement des composés aminoazoïques, la β-naphtylamine **8** sulfo fait seule exception jusqu'ici et engendre avec le chlorure de diazobenzène un composé diazoaminé stable (Witt, *Ber.*, 1888, **21**, 3483).

L'auteur a trouvé que si l'on emploie la β-naphtylamine substituée en α par ex. l'α chloro-β-naphtylamine et fait réagir sur ces dérivés les diazos, on arrive également à des composés diazoaminés stables ; les diazos se comportent à cet égard comme l'aldéhyde formique.

R. L.

SUR UN NOUVEAU GLYCÉRIDE, par **W. SMITH** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1901, p. 1075).

En chauffant l'anhydride phtalique avec de la glycérine presque à l'ébullition, il se forme un com-

(1) L'auteur ne donne aucune preuve de la constitution de ces couleurs formées sur la fibre ; et l'on sait que les dérivés diazoaminés que donne facilement la primuline sont colorés et relativement stables.

posé dont la constitution correspond à un triphtalate de diglycéryl. Après séparation de l'excès de glycérine par distillation dans le vide, le résidu forme à froid une masse vitreuse, dure, insoluble dans les dissolvants ordinaires (alcool, éther, benzène, eau), un peu soluble dans la glycérine. Le meilleur dissolvant est l'acétone à froid, et la solution donne en s'évaporant une masse dure et transparente.

L'acide sulfurique ordinaire et fumant convertissent le nouveau corps en dérivés sulfonés; l'acide fumant donne une huile dont le sel d'ammoniaque soluble dans l'eau possède des propriétés analogues à celles des huiles sulfonées (huiles pour rouge, oléines) du commerce.

On peut nitrer le nouveau glycéride par addition d'acide nitrique à la solution dans l'acide sulfurique.

R. L.

PEROXYDE D'AZOTE LIQUIDE (Le) comme dissolvant, par **P.-F. FRANKLAND** et **R.-C. FARMER**. (*J. Chem. Soc.*, 1901, p. 1356).

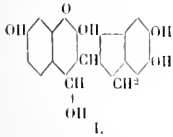
Le peroxyde d'azote liquide ne dissout pas les sels inorganiques : les acides organiques, les composés halogénés et nitrés, les quinones ne sont pas altérés. Les composés hydroxylés sont généralement attaqués : le phénol se convertit en 2 : 4 dinitrophénol. L'aniline est diazotée, l'anthracène oxydée en anthraquinone.

R. L.

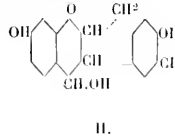
MATIÈRES COLORANTES

BRÉSILINE ET HÉMATOXYLINE (Leur constitution et celle de l'ac. brésilique), par **W. H. PERKIN JUN.** (*Proceedings Chem. Soc.*, 1901, p. 257 et *J. Chem. Soc.*, 1901, p. 1396).

L'oxydation de la triméthylbrésiline par le permanganate produisant de l'acide **2**-carboxy-**5**-méthoxy-phénoxyacétique et de l'acide métahémipinique, la constitution de la brésiline doit être représentée par une des deux formules suivantes :



I.



II.

Pour décider, entre ces deux formules, l'auteur a étudié l'ac. brésilique, et il résulte de cette étude que c'est la formule I qui répond à la constitution de la brésiline :

L'ac. brésilique, $C^{12}H^{12}O^6$ se produit dans l'oxydation de la triméthylbrésiline par le permanganate; le rendement n'est que de 0,7 %; c'est un acide monobasique, il renferme un groupe méthoxyl, donc sa formule peut s'écrire $CH^3O.C^6H^2O^3.CO^2H$ et, comme sa fusion avec la potasse donne une substance qui se colore en violet par le chlorure ferrique, il dérive évidemment du noyau résorcinique de la brésiline. De plus il fournit une oxime huileuse $CH^3O.C^7H^6O^2.(C:NOH).CO^2H$ qui, réduite par l'amalgame de sodium est convertie en lactone de l'ac. déhydrobrésilique $C^{12}H^{12}O^5$ fondant à 144°. On peut déduire de ce qui précède que l'ac. brésilique renferme un groupe carbonyl, et qu'il est sans doute en position γ par rapport au carboxyl.

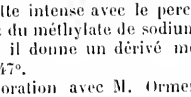
Chauffé avec de l'ac. sulfurique, l'ac. brésilique perd une molécule d'eau et se transforme en ac. monobasique, l'ac. déhydrobrésilique $C^{12}H^{10}O^5$ fondant à 197°, qui s'oxyde à froid par le permanganate de potassium avec formation d'ac. p. méthoxysalicylique $CH^3O.C^6H^3.(OH).CO^2H$.

L'hydroxylamine convertit l'ac. déhydrobrésilique en une oxime $C^{12}H^{11}NO^5$ (p. de f. 172°), l'acide contient donc encore un groupe carbonyl. L'eau de baryte le décompose facilement en acide formique et en un nouvel acide :

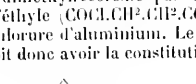
$$C^{12}H^{11}O^5 + 2H^2O = H.CO^2H + C^{11}H^{12}O^5$$

Ce nouvel acide cristallise dans l'eau en aiguilles incolores, fond à 135° et sa sol. aq. donne une coloration violette intense avec le perchlorure de fer; chauffé avec du méthylate de sodium et de l'iodure de méthyle, il donne un dérivé méthylé $C^{12}H^{14}O^5$ qui fond à 147°.

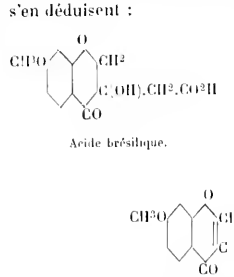
En collaboration avec M. Ormerod, l'auteur a réussi à faire la synthèse de ce dernier corps, en traitant la diméthylrésorcine par le chlorure du succinate d'éthyle $(COCl.CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5)$ en présence de chlorure d'aluminium. Le dérivé méthylé $C^{12}H^{14}O^5$ doit donc avoir la constitution suivante :



et l'acide d'où il dérive par méthylation doit être l'acide **2**-hydroxy-**4**-méthoxy-benzoylbutyrique :



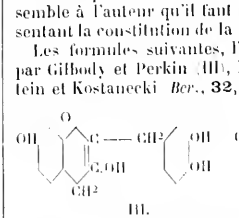
Les constitutions des autres acides mentionnés s'en déduisent :



Acide brésilique. Lactone de l'acide dihydrobrésilique. Acide déhydrobrésilique.

Comme des deux formules précédentes de la brésiline, seule la première rend compte, d'une manière simple, de la formation de l'ac. brésilique, il semble à l'auteur qu'il faut l'adopter comme représentant la constitution de la brésiline.

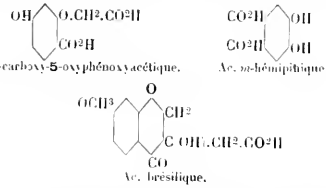
Les formules suivantes, l'une proposée autrefois par Gilbody et Perkin (III), l'autre (IV) par Feuerstein et Kostanecki (*Ber.*, **32**, 1028) :



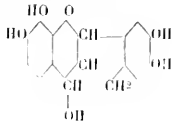
III. IV.

ne peuvent représenter la brésiline, car elles ne rendent pas compte de la formation des acides **2**-car-

boxy-**5**-méthoxy-phénoxyacétiques, *m*.-hémipinique et brésilique, par oxydation de la triméthylbrésiline :



Comme on a déjà montré que la tétraméthylhématoxyline donne par oxydation avec le permanganate des produits correspondants à ceux que fournit la triméthylbrésiline, il ne peut guère y avoir de doute sur la formule de constitution de l'hématoxyline qui doit être la suivante :



R. L.

NOIR VIDAL (Le) et le noir d'aniline, par M. **VIDAL** (*Mon. Scient.*, 1902, p. 218).

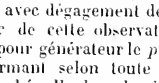
Dans une publication antérieure (septembre 1897, p. 655), j'ai signalé les diverses phases de la formation de mes colorants sulfurés, directs, et établi nettement l'origine diphénylamine ou thiodiphénylamine du noir Vidal.

J'ai observé par la suite une série de réactions parallèles dans la formation du noir d'aniline et j'ai même pu établir que ce dernier avait, comme mon noir, le *p*. aminophénol pour générateur.

En effet, si en milieu sulfurique concentré, j'agis sur l'aniline, soit par un oxydant de nature chimique (bichromate de potassium) soit par un courant électro-positif, j'observe en premier lieu la formation de *p*.-aminophénol, qui, par une hydratation graduée de l'acide sulfurique se transforme successivement en *p*.-amino-oxydiphénylamine et en noir d'aniline (cette réaction se produit également avec le dérivé parasulfoné de l'aniline, l'acide *p*.-sulfanilique, mais alors avec dégagement de SO^2).

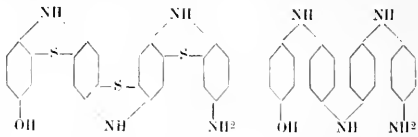
Il résulte donc de cette observation : 1° que le noir d'aniline a pour générateur le *p*.-aminophénol, ce dernier se formant selon toute probabilité par transposition de phénylhydroxylamine obtenue, en premier lieu par l'oxydation de l'aniline en milieu sulfurique concentré ; 2° que le noir d'aniline, comme le noir Vidal, est le résultat de condensation de noyaux diphénylamines.

Ceci confirme presque la formule de structure proposée par Goppelsroeder pour le noir d'aniline :



Mais cette formule présente une lacune, le noir d'aniline a la propriété de verdir sous l'influence de certains réducteurs acides, et la teinte verte ainsi produite vire au bleu en milieu alcalin. Ce fait prouve que le noir aniline doit contenir une ou plusieurs fonctions actives et que la formule cyclique que lui attribue Goppelsroeder ne saurait lui convenir.

Il faut concevoir une formule avec groupes salifiables pour expliquer la faculté qu'a ce colorant de se réduire et de se quinoniser successivement sous l'influence des réducteurs et des oxydants telle que celle que j'ai attribuée au colorant soufré de *p*.-amino-*p*-oxydiphénylamine.



Les noirs Vidal confirment d'ailleurs cette hypothèse. Alors que le noir Vidal de *p*.-amino-*p*.-oxydiphénylamine n'offre pour les alcalis que de faibles affinités, le noir Vidal de *p*.-dioxydiphénylamine en raison de ses deux fonctions phénoliques se combine à la soude avec dégagement notable de chaleur. Mais aussi bien dans le noir d'aniline que dans les divers noirs au soufre, sous l'influence des oxydants et des réducteurs des acides et des alcalis, les nuances des colorants sont tantôt vertes, tantôt bleues, tantôt noires.

De ce qui précède, l'analogie d'origine, de formation et de caractère, paraît bien établie entre le noir Vidal et le noir d'aniline et la formule de Goppelsroeder avec la modification plus haut indiquée peut s'appliquer au noir d'aniline.

D'ailleurs les faits que j'ai signalés dans mon brevet français n° 307631 le 30 janvier 1901, c'est-à-dire la condensation de la *p*.-amino-*p*.-oxydiphénylamine en présence d'oxydants pour fournir du noir d'aniline vient de trouver une application. D'après son brevet n° 313035 du 27 juillet 1901, la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline substitue la *p*.-amino-*p*.-oxydiphénylamine à l'aniline pour obtenir des noirs d'oxydation.

Par contre, la formule piazothiolique attribuée par M. Geigy au noir Vidal et aux autres colorants sulfurés ne saurait concorder avec les observations précédentes et les modes de production de divers colorants sulfurés de la série du noir Vidal.

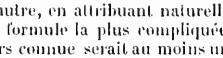
En effet : 1° comment expliquer avec une formule piazothiolique la formation des colorants sulfurés dérivés de thiodiphénylamines ; 2° comment le *p*.-aminophénol et la phénylène diamine par le *p*.-dioxy, *p*.-diamino et *p*.-aminoxy-diphénylamines qu'ils engendrent peuvent-ils donner naissance au groupe piazothiolique, quand le groupe amino en ortho vis-à-vis de la liaison diphénylamine fait complètement défaut. Par conséquent, si le résultat de SO^2 aqueux à 180° est le même avec des diphénylamines ayant un groupe amino en ortho et des corps ne pouvant pas engendrer des diphénylamines possédant cette condition essentielle pour la formation piazothiolique il faut donc rejeter, pour la formation des colorants sulfurés directs, l'hypothèse de Geigy, que les analogies observées entre le noir d'aniline et le noir Vidal suffisent de leur côté à détruire.

INDIGOTINE ORDINAIRE (Sur l'état polymérisé de l') et la transformation isomérique de l'indigotine en indirubine, par **M. MAILLARD** (*Compte rendu*, **134**, p. 470).

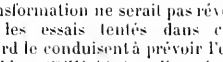
Les conditions de l'oxydation de l'indoxylsulfate de potassium étant bien réglées pour l'obtention

du bleu d'indigo seul, si l'on agite avec du chloroforme le mélange d'indoxylsulfate et de réactif chlorhydrique, ce chloroforme prend une belle teinte bleue. Si on le lave avec une solution alcaline à 1 p. 1000, il se produit un dépôt bleu d'indigotine, amorphe ou cristallisée. Si l'on ne fait pas le lavage alcalin, la solution chloroformique ne cristallise jamais ; elle devient rouge, et par distillation, on en extrait de l'indirubine. L'auteur n'a jamais observé le même phénomène en employant l'indigotine cristallisée d'origine animale, végétale ou synthétique.

Les différences de propriétés de ces deux bleus s'expliquent si on les considère comme polymères l'un de l'autre, en attribuant naturellement au plus stable la formule la plus compliquée. L'indigotine jusqu'alors connue serait au moins une *bisindigotine* $C^{32}H^{20}A^{4}O^{2}$, la véritable indigotine répondant à la formule :



La transformation ne serait pas réversible ; cependant les essais tentés dans cette voie par M. Maillard le conduisent à prévoir l'existence d'une bisindirubine $C^{32}H^{20}A^{4}O^{2}$ et d'une indirubine vraie, de formule :



L'oxydation instantanée de l'indoxyle aurait donc pour résultat en milieu acide, l'indigotine d'abord, et peu à peu la forme stable qui est la bisindirubine ; en milieu alcalin, l'indirubine transitoirement, puis la forme stable qui est la bisindigotine.

O. B.

BLANCHIMENT

BLANCHIMENT (Le) et l'apprêt des rideaux en Angleterre, par **F. MILIUS** (*Leipz. Färber Zeitung*, 1902, p. 51).

Les rideaux tels qu'ils sont enlevés des métiers à tisser sont réunis de façon à former une longue pièce. En premier lieu on les traite par de l'eau tiède, à environ 40-50° C., pour en enlever la poussière provenant du tissage, puis on fait passer les pièces dans une chaudière, qui a environ 1 m. 80 de diamètre. Cette chaudière contient une solution de 25 k. de soude caustique et de 7 k. 500 de savon et est mise pendant 7 à 8 heures sous une pression de 2 atmosphères. Après cette cuisson, on lave à l'eau froide, trempe le tissu dans un bain de chlorure de chaux, dans lequel il reste pendant une nuit ; puis on lave, exprime, et passe dans un bain, contenant 3 % d'acide sulfurique pendant 1/2-1 heure. La pièce est relavée, puis traitée par un bain bouillant, contenant sur 1000 litres d'eau 1 k. 500 de soude caustique et 1 k. de savon. Toutes ces opérations sont répétées, mais le tissu ne reste plus que pendant 2 à 3 heures dans le bain de chlorure de chaux.

Un second procédé employé en Angleterre est le suivant : Le tissu est enfoncé pendant une nuit dans un bain contenant un peu de soude caustique, puis il est lavé et traité par 10 % de soude caustique pendant 8 heures à 2 atmosphères de pression. On lave et trempe le tissu dans un bain acide à 1° B. pendant 5 à 6 heures 1/2, puis on lave et traite une seconde fois par 5 % de soude caustique à 1 % de potasse pendant 5-6 heures à 1 1/2 à 2 atmosphères de pression : on lave et passe en chlorure de chaux 1/2-1 % pendant 7 à 9 heures, lave, traite par l'acide 1-1/2 % pendant 6 à 8 heures et l'air à froid.

Les bains de chlorure de chaux et d'acide sont conservés pour être employés à d'autres opérations.

En général un passage en chlorure de chaux suffit, ce qui a encore l'avantage de moins fatiguer la fibre. Pour enlever les dernières traces d'acide du tissu, il est bon de le passer dans un bain faiblement alcalin à environ 35° B.

Quant à l'apprêt on emploie souvent la recette suivante :

75 % de talc (de la quantité d'eau employée).
45 % de fécule.
12 % d'amidon.
9 gr. d'outremer.

Une autre composition contient :

70 % d'amidon.
9 % d'huile pour rouge.
9 % de talc.
1 k. de cire blanche.
8 — d'outremer.

Une troisième :

35-37 % d'amidon.
90 lit. d'eau.
60 gr. federweiss.
80 % de baryte.
22 % de blanc minéral.
10 % de chlorure de magnésium.
22 % de kaolin.
3-4 % de glycérine.
1 % de paraffine.

On ajoute de l'eau jusqu'à un volume de 190 litres en chauffant à 60° et y met encore :

45-60 gr. d'outremer.

Il est avantageux de tamiser le mélange avant de l'employer.

Pour les tissus couleur crème on ajoute à l'apprêt de la dextrine jaune, une dissolution de phosphine et des matières colorantes, par exemple du jaune solide diamine, de l'orange diamine, de l'orange Micado, du jaune d'or solide, etc. Dans ce cas il est inutile de blanchir aussi soigneusement le tissu, souvent on peut se passer du bain de chlorure de chaux et simplement traiter deux fois par la soude caustique.

Le tissu est séché dans des cadres à une température de 40-50° C., puis il est passé sur les calendres. Selon le brillant que l'on veut obtenir on opère à forte ou à faible pression, à température ordinaire ou modérée.

TEINTURE

ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE sur la laine, par **WASHBURN** (*Textile World*, août-sept. 1901).

L'auteur a étudié l'action de la soude caustique de différentes concentrations, en faisant varier le temps, la température et la méthode de lavage, sur des écheveaux de laine de différentes qualités, au point de vue de la résistance de la fibre et de son affinité pour les colorants.

La destruction de la laine a présenté un maximum avec la soude caustique à 35° Tw (*d*, 1,455) ; l'augmentation de résistance la plus forte s'obtient avec la

soude à 82° Tw d 1,41 à 15°C et en prolongeant l'immersion cinq minutes; la résistance s'est élevée de 41,3 à 55,5 livres.

Le lavage à l'eau, même à l'eau bouillante ne suffit pas pour enlever toute la soude de la laine et il est nécessaire de traiter les filés par un bain légèrement acide. Pour cet usage l'acide sulfurique 1 % convient le mieux, car il donne une laine plus blanche que l'acide chlorhydrique ou nitrique. Les filés ainsi traités ont un toucher soyeux et un beau lustre, et ils ne sont pas feutrés.

L'augmentation de l'affinité de la laine traitée par la soude paraît la plus grande dans le cas de l'indigo; elle est la plus faible pour les colorants basiques.

Ainsi pour obtenir la même nuance sur la laine « mercerisée » que sur la laine ordinaire avec les colorants substantifs, on économise 1/3 de couleur et 50 % du temps.

Avec les colorants à mordants, on économise 1/3 de couleur et 40 % du temps.

Avec les colorants basiques, on économise 1/8 de couleur et 10 % du temps.

Avec les colorants acides, on économise 1/5 de couleur et 30 % du temps.

Le traitement par la soude caustique opère une modification de la composition de la laine. Si on emploie de la soude pure, on trouve qu'après l'immersion de la laine elle fournit avec l'acétate de plomb un précipité noir de sulfure; de plus pendant le lavage avec l'acide sulfurique dilué de la laine mercerisée, il se dégage de l'hydrogène sulfuré. D'ailleurs le dosage direct du soufre dans la laine a montré que la teneur s'abaissait de 3,42 à 0,53 % de soufre par le traitement à la soude caustique. Ce qui montre que bien que l'on ait enlevé 84,45 % du soufre de la laine, sa résistance a été fortement augmentée.

L'addition de glycérine à la soude caustique réduit l'action destructive.

L'élasticité des fils de laine augmente avec la résistance à la rupture et à peu près dans le même rapport. R. L.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Production d'ac. phénylglycine-*o*-carboxylé** [*Badische*] (E. P. 21821, 1er déc. 1900-9 nov. 1901). — Voy. *R. G. M. C.*, **5** 155, B. F. 305831.

Procédé pour la fabrication des acides orthooxycarbouiques [*E. Schering*] (E. P. 274, 4 janv.-21 déc. 1901). — Voy. B. F. 307816, *R. G. M. C.*, **5**. 183.

Préparation des thioxanthines en partant de l'ac. urique et de ses dérivés [*C. F. Boehringer et Sœhne*] (E. P. 18976, 23 sept.-21 déc. 1901).

Fabrication des acides phtalique et benzoïques en partant de dérivés du naphtalène [*Us. Chim. Bâle*] (E. P. 15527, 31 juill.-28 sept. 1901). — Voy. B. F. 313187, *R. G. M. C.*, **6**. 48.

Préparation d'amidon donnant un empois liquide [*Duryea*] (E. P. 11442, 4 juin-14 sept. 1901).

Action des acides dilués sur l'amidon à température modérée.

Préparation d'éthers de l'ac. salicylique et des alcaloïdes de la quinine [*Bayer*] (E. P. 8165, 20 avr.-28 sept. 1901).

Préparation de *p.*-aminobenzosulfimide [*Soc. Us. du Rhône*] (E. P. 22214, 6 déc. 1900-22 oct. 1901).

Par l'action des sulfures alcalins sur la *p.*-nitro-*o.*-toluènesulfamide, on obtient directement la *p.*-aminobenzosulfimide (p. aminosaccharine) qui possède une saveur sucrée.

Ex. On suspend 10 kil. nitrotoluènesulfamide dans 50 lit. d'eau et ajoute à l'ébullition une sol. de 6 kil. de soufre dans 35 kil. de soude caustique 36° B et 55 lit. d'eau. Après quelques heures d'ébullition, on refroidit, acidifie et extrait le précipité avec du carbonate de soude.

Production de dérivés biphényliques [*F. Ullmann*] (E. P. 1766, 25 janv.-30 nov. 1901). — Voy. B. F. 307467, *R. G. M. C.* **5**, 272.

TEINTURE ET IMPRESSION

MACHINES. — **Perfectionn. aux appareils pour teindre, blanchir, etc., les filés en cannettes ou autre forme compacte** [*J. Brandwood*] E. P. 9722, 26 mai 1900-6 avril 1901).

L'invention se rapporte aux appareils de l'E. P. 8331 de 1899.

L'appareil fig. 47 et 48) se compose d'une cuve A divisée par des cloisons *a* qui sont rivées ainsi que

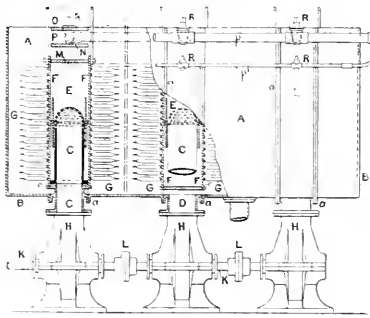


Fig. 47.

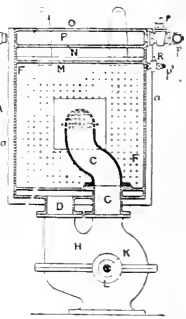


Fig. 48.

les extrémités B de la cuve. Chaque section de la cuve contient des tubes à circulation C, D communiquant à une chambre E. Ces chambres E sont formées de deux plaques F qui portent les cannettes G. Les

tuyaux à circulation C, D sont reliés à une pompe H. Ces pompes H sont placées sur un même arbre K et reliées par les manchons d'embrayage L.

La partie supérieure des chambres E est fermée par une plaque M, au-dessus les plaques N, O et forme une chambre P qui communique par p avec une pompe à air et est destinée à enlever l'humidité des cannettes retirées de la cuve.

Cette pompe à air communique aussi par p' avec les chambres E afin d'y enlever l'air avant de mettre les pompes en action.

Perfectionn. aux appareils pour étendre les tissus pendant le mercerisage [*F. Hasslacker*] (B. P. 8230, 3 mai 1900-2 mars 1901).

On fait passer le tissu mercerisé sur des rouleaux dont la surface est ondulée.

Les figures 49 et 51 sont deux types de machines où l'on fait usage des rouleaux perfectionnés indiqués séparément par les figures 50 et 52. Dans ces machines, a représente le tissu qui se mercerise en passant

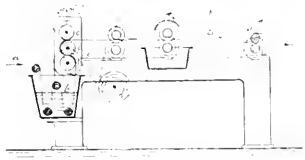


Fig. 49.

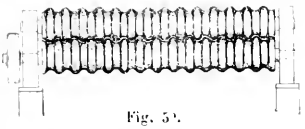


Fig. 50.

dans les cuves b contenant de la soude caustique dont l'excès est exprimé par les rouleaux c. Le tissu passe ensuite dans la première machine deux séries de rouleaux ondulées A^1 A^2, le lavage s'effectuant sur la dernière paire de rouleaux.

Dans la deuxième machine, au lieu de deux cylindres A^1 A^2, on emploie un grand rouleau ou tambour ondulé B, sur la surface duquel viennent

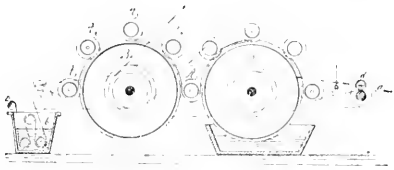


Fig. 51.

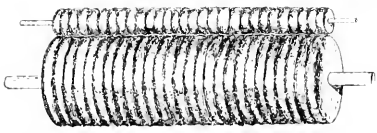


Fig. 52.

s'appuyer les petits rouleaux à surface ondulée A^1 A^2 A^3 A^4 A^5.

La tension que subit le tissu dépend de la dimension des rainures ou ondulations.

Perfectionn. aux appareils pour étendre les tissus textiles [*C. Laval*] (B. P. 12454, 10 juill. 1900-4 mai 1901).

Cet appareil, qui occupe peu de place, est caractérisé par la combinaison de deux chaînes sans fin qui voyagent en directions opposées à angles droits avec la direction que suit le tissu; ces chaînes sont formées de chainons dont la surface courbe porte des espèces de dents. Le mouvement de ces chaînes est tout à fait indépendant de celui du tissu.

Dans les figures 53 et 54, les chaînes 1 et 2 sont portées par quatre roues dentées 3, 3, 4, 4, qui tournent par paire en direction opposée comme les flèches l'indiquent, et perpendiculairement à la direction du tissu 5.

Entre les deux chaînes se trouve une plaque 14 pour empêcher le tissu de se plier.

Fig. 53.

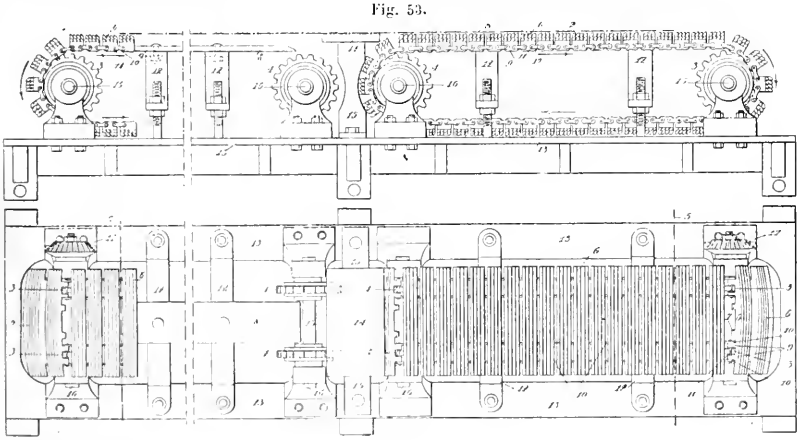


Fig. 54.

Appareil pour le mercerisage des filés [*J. M. Ross et J. Schneider*] (E. P. 9505, 24 mai 1900-18 mai 1901).

L'appareil (fig. 55 et 56) se compose d'une cuve A divisée par une cloison A^1 en deux compartiments;

Fig. 55.

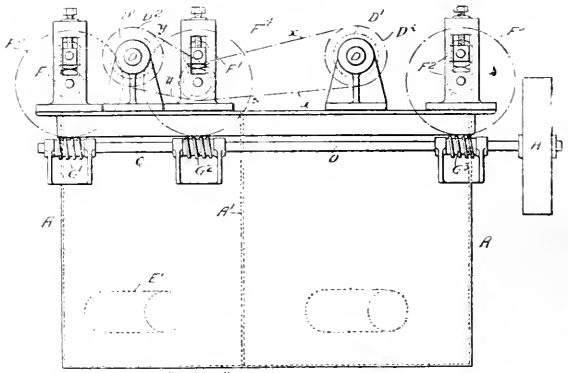
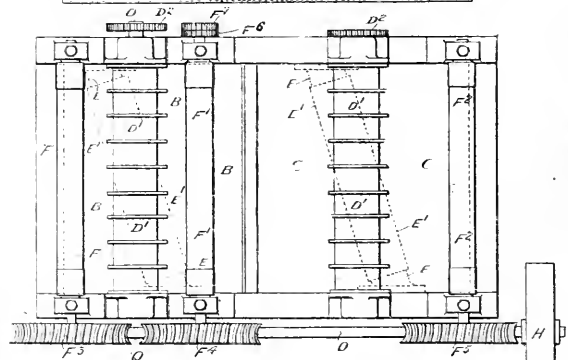


Fig. 56.



l'un B contient la liqueur mercerisatrice, l'autre C l'eau de lavage. Au-dessus de chaque section de la cuve se trouve un arbre D portant un rouleau à rainures D^1 et au-dessous dans la cuve un second arbre E qui supporte une série de poulies à gorges qui peuvent tourner librement; on peut aussi remplacer les rouleaux E par un rouleau uni E^1. Les rouleaux D^1 et E^1 font un certain angle pour que les fils passent successivement dans les cannelures du rouleau D^1. Plusieurs paires de rouleaux F F^1 F^2 guident les fils et produisent la tension nécessaire. La paire de rouleaux F^2 exprime en même temps l'excès de liqueur mercerisante.

DIVERS. — **Perfectionn. apportés dans le blanchiment des matières textiles végétales** [*Gagedois*] (E. P. 23110, 19 janv. 1900. Voy. B. I. 306276, *R. G. M. C.*, **5**, 156.

Fabrication de tissu au moyen de fibres déchirées ou en poussière et de mat. agglutinante [*A. Oesterheld*] (E. P. 10007, 14 mai-12 oct. 1901).

Perfectionn. aux machines à exprimer [*Summerscales*] (E. P. 16677, 19 sept. 1900).

On reçoit les tissus venant d'un rouleau sur une planche inclinée dont l'extrémité inférieure est située en avant des deux rouleaux exprimeurs.

Perfectionn. au traitement de la Ramie et autres substances fibreuses [*C. Masse et Soc. Française de Ramie*] (E. P. 11858, 10 juin-24 août 1901).

On immerge les tiges dans une sol. alcaline carbonate de soude ou de potasse à 6-8° B.) à l'ébullition (15 à 20'), puis dans le bain suivant : eau (675 p.), Na^2CO^3 (50 p.), savon ordinaire (50 p.), $CaCO^3$ 25 p.), silicate de magnésie (50 p.), matière amylacée (150 p.).

Le premier bain n'attaque que la pellicule et les matières pectiques qui entourent la fibre; le second bain effectuerait la séparation des fibres.

Perfectionn. aux rouleaux pour guider les filés [*J. Tattersall*] (E. P. 14711, 19 juill.-14 sept. 1901).

Le brevet consiste en un dispositif pour assurer le graissage des rouleaux guides des machines à sécher les filés.

Procédé pour la teinture ou la conservation des bois [*J. Pfister*] (E. P. 11045, 29 mai-27 juill. 1901).

Procédé pour imperméabiliser les tissus [*Newman*] (E. P. 12174, 14 juin-20 juill. 1901).

Perfectionn. à l'E. P. 11264 de 1898.

On applique deux couches successives formées d'un mélange : huile de lin bouillie, huile de ricin, siccatifs, soufre pulvérisé, avec ou sans mat. color.

ÉCHOS ET NOUVELLES

Droits de douane aux États-Unis. — Les couleurs suivantes classées sous alizarine (nat. ou artif.) ne payent pas de droits d'entrée aux États-Unis : gris d'alizarine, bleus d'alizarine BB, 3G, HB, SAP, SAC, SAE, SAF, noir d'alizarine solide SP et noirs d'alizarine (B, IA, 3B). Celles qui suivent payent 30 % de leur valeur (classées sous couleurs du goudron) : brun d'alizarine (G, W, R); bleus d'alizarine (GC, SGR, S3R, 3R, BAR, S3R, CBB); noirs d'alizarine (Bayer) HB, SG, 2B, VB, NVBL, F, GA; jaunes d'alizarine (A, CD, CRX et 3 GP); verts d'alizarine (SS, et P extra).

(*Board of Trade J.*, 28 nov. 1901).

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. CRÉTÉ, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

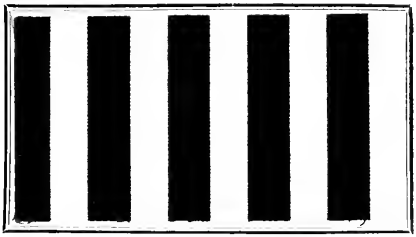
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 64 — TOME VI. — 1er Avril 1902.

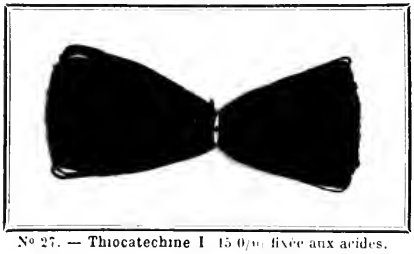
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 4.

N° 25. — **Diazorubine B** (3 0/0) diazotée et développée avec le développateur **A**.

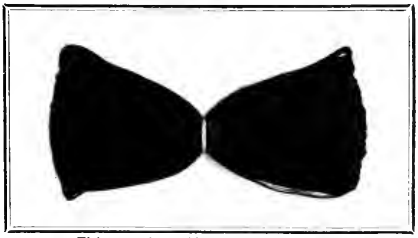


N° 26. — **Brun katiguène V extra** imprimé sur coton.

(Farben. v. F. Bayer.)

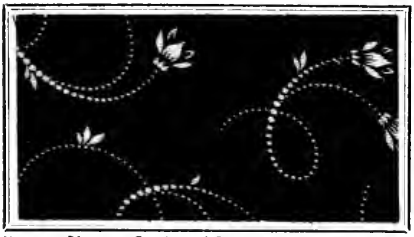


N° 27. — **Thiocatechine I** (5 0/0) fixée aux acides.



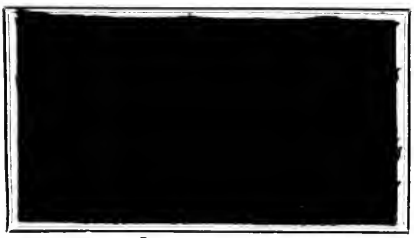
N° 28. — **Thiocatechine II** (5 0/0) fixée au bichromate.

(Société des Matières colorantes de Saint-Denis.)



N° 29. — **Bleu pur Zambeze 4 B**. *(Act. Gesell. für Anilin.)*

N° 30. — **Noir thion B E** *(Kalle.)*



N° 31. — **Brun naphtamine R E** 2 0/0 et noir carbone **B W** 0,7 0/0 nuance directe.

N° 32. — **Brun naphtamine R E** (2 0/0) et noir carbone **B W** 0,7 0/0 nuance traitée par le bichromate et le sulfate de cuivre.

Kalle et Cie.)

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 65. — Tome VI — 1er mai 1902

ÉTUDE SUR LA TEINTURE DES FIBRES ANIMALES PAR LES MATIÈRES COLORANTES ACIDES

Par M. P. SISLEY.

Dans un précédent travail (1) j'ai démontré que certains dissolvants non miscibles à l'eau, dénués de fonctions acides, étaient capables de donner avec les solutions neutres ou faiblement alcalinisées des bases carbinoliques analogues à la rosaniline des phénomènes de coloration qui rappellent d'une façon frappante la manière de se comporter des fibres animales vis-à-vis de ces solutions.

J'ai d'autre part montré que l'alcool amylique produisait les mêmes effets que la fibre de soie lorsqu'on traitait par ce dissolvant une solution acidulée d'orangé ou de bleu carmin (2). M. Prud'homme a donné une explication de ce phénomène (3) que j'ai vérifiée et confirmée en préparant les acides libres de ces deux colorants (4). M. C. Gillet a, depuis, signalé des phénomènes analogues avec divers colorants (5). Ces deux expériences démontrent que des corps dénués de tout groupement salifiable peuvent provoquer des réactions analogues à celles que donnent les fibres animales. Ce fait enlève tout caractère probant aux expériences de Jacquemin et de Nietzki qui, jusqu'à ces derniers temps, étaient les plus solides arguments que l'on puisse évoquer en faveur de la théorie de la *salification* en teinture.

Est-ce à dire pour cela que les forces chimiques n'entrent pas en jeu pour une certaine part dans le phénomène de la teinture? je n'ai jamais voulu dire cela, et, dans mon premier article, en faisant comme Witt un rapprochement entre l'extraction des matières colorantes par les fibres et les dissolvants non miscibles à l'eau, j'avais soin d'indiquer que tout ce que nous connaissons sur le phénomène de la dissolution nous autorise, au contraire, à penser que les forces chimiques y jouent un certain rôle.

De prime abord, il peut paraître hardi d'assimiler un corps solide comme la fibre à un liquide comme le dissolvant non miscible; cependant, si nous voulons bien considérer que l'extraction d'un corps de sa solution par un dissolvant non miscible ne se fait que si nous divisons ce liquide par agitation, la différence d'état physique devient négligeable au point de vue de l'effet. Rien ne ressemble, par exemple, plus à une émulsion (corps liquide) qu'un précipité tenu en suspension (corps solide). Dans les deux cas, fibre ou dissolvant, on a affaire à deux corps se caractérisant par le fait qu'ils offrent tous deux une grande surface aux actions physiques ou chimiques.

La théorie de la teinture par dissolution se réduit donc pour moi en ceci : la fibre d'une part, le dissolvant de l'autre, mis en présence de solutions aqueuses de matières colorantes se comportent d'une façon analogue en provoquant la formation de phénomènes physiques et chimiques de même nature.

Ceci étant posé, il m'a paru indispensable d'examiner de quelle façon les dissolvants, corps de constitution simple dont les fonctions chimiques nous sont sûrement connues, se comportent vis-à-vis des solutions aqueuses de matières colorantes, et de comparer ces résultats à ceux que donnent les fibres textiles, corps dont les fonctions chimiques et la constitution sont encore loin d'être élucidées.

Dans ce premier travail, j'examinerai la manière de se comporter de la fibre de soie d'une part, et des divers dissolvants neutres de l'autre, vis-à-vis des solutions aqueuses des matières colorantes acides.

Les lois qui régissent l'extraction des corps dissous par des dissolvants non miscibles ont

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 113, 180, 210, 251. — *Bull. Soc. chim.* Paris, 1900, p. 865.
(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 115.
(3) *R. G. M. C.*, 1900, p. 157.
(4) *R. G. M. C.*, 1900, p. 182.
(5) *R. G. M. C.*, 1900, p. 184.

été étudiées par Berthelot et Jungfleisch (1) qui, à la suite de nombreuses expériences, en ont déduit la loi des coefficients de partage, qui peut se résumer en ceci :

Un corps mis en présence de deux dissolvants dans chacun desquels il peut se dissoudre séparément, ne se dissout jamais *en totalité* dans l'un d'eux à l'exclusion de l'autre. Quelle que soit la grandeur de la solubilité dudit corps dans l'un des dissolvants, quel que soit l'excès de volume de ce dissolvant, le corps soluble se partage toujours entre les deux dissolvants suivant une *relation simple*.

Le partage étant accompli et les deux liqueurs parvenues à un état définitif, *les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs sont entre elles dans un rapport constant*.

Il en résulte que ce coefficient de partage est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants; il varierait cependant avec la concentration en suivant une progression lente et serait également influencé par la température.

M. Berthelot explique l'existence de ce coefficient de partage constant par une théorie pour laquelle nous renvoyons au mémoire original dont nous extrayons cependant les observations suivantes :

Si l'on compare ce coefficient de partage avec les solubilités propres des corps dans chacun des dissolvants envisagés séparément, on constate que le dissolvant dans lequel le corps est le plus soluble isolément est aussi celui qui en prend, à volume égal, la plus forte proportion.

D'autre part, la dilution dans la plupart des cas exalte l'influence du dissolvant dans lequel le corps est le plus soluble, cependant M. Berthelot a observé une exception pour le système acide succinique, eau, éther.

Depuis les travaux de Berthelot qui datent de trente ans, nos connaissances sur le phénomène de la dissolution ont fait de grands progrès et cette question des coefficients de partage a été l'objet de plusieurs travaux, entre autres ceux de Nernst (2) qui admet que lorsque le coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants est constant et indépendant de la concentration, le poids moléculaire de la matière dissoute est le même dans les deux milieux.

Le coefficient de partage des matières colorantes entre leurs divers dissolvants non miscibles n'a, jusqu'à ce jour, à ma connaissance, du moins, été l'objet d'aucun travail. Cette étude cependant méritait d'être faite, et devait, par comparaison à ce qui se passe avec les libres, donner des résultats intéressants. Au point de vue expérimental, elle est d'une simplicité beaucoup plus grande qu'en ce qui concerne les corps non colorés, de simples essais colorimétriques se substituant à des mesures pondérales ou à des titrages plus ou moins compliqués. Les essais colorimétriques donnent avec les solutions diluées des approximations très grandes, alors que les mesures pondérales ne donnent plus rien. C'est ainsi qu'un observateur exercé peut évaluer à 3 ou 4 p. 100 près, la richesse d'une solution d'acide picrique à 1 centigramme par litre. Cette sensibilité m'a permis de reconnaître des faits qui, avec des corps non colorés, auraient passé tout à fait inaperçus.

Dans tous mes essais, le mode opératoire a été le suivant. Les solutions de matières colorantes à divers degrés de concentrations ont été agitées avec des volumes variables de dissolvants non miscibles ou peu solubles dans l'eau.

L'opération se faisait dans des éprouvettes calibrées et graduées de 250 c. c. bouchées à l'émeri, on agitait pendant un temps suffisant pour que le partage soit complet et maintenait la température constante en plongeant les éprouvettes après chaque agitation violente dans un grand volume d'eau à température constante. En général, au bout de trois quarts d'heure d'agitation le partage était complet. On laissait l'émulsion produite se réduire d'elle-même de façon à lire le volume de deux liquides dans le cas de dissolvants légèrement solubles, alcool amylique, éther. Dans le cas de dissolvants totalement insolubles, il est plus court de détruire l'émulsion par filtration, ce qui, je m'en suis assuré, est sans inconvénient.

Pour la détermination des quantités dissoutes, on a fait des titrages colorimétriques dans les deux liqueurs, et, toutes les fois que cela a été possible, on a complété ces essais par l'évaporation d'un des dissolvants et la pesée directe de la matière colorante. On obtenait ainsi un double contrôle, et j'estime que les résultats indiqués sont justes à 3 ou 4 p. 100 près.

Je me suis servi de réactifs dont la pureté a été contrôlée, et de matières colorantes chimiquement pures dont je connaissais la formule et la constitution.

J'ai, d'autre part, déterminé aussi exactement que possible les solubilités respectives des colorants dans les divers solvants employés.

Des nombreuses expériences que j'ai faites, je citerai les suivantes :

I. — *Solubilité de l'acide picrique pur dans les divers dissolvants à la température de 20°.*

	100 parl. en poids du dissolvant saturé renferment :	1 lit. de solution saturée renferme à 20° :	Rapport de la solubilité, l'eau prise pour unité :
	gr.	gr.	
Eau	1,429	14,00	1,00
Eau acidulée à 5 gr. H^2SO^4 par litre	0,614	6,11	0,43
Éther pur	5,03	37,00	3,56
Toluène pur	12,29	102,83	8,60
Alcool amylique pur	2,14	17,55	1,49

(1) *Bull. Soc. Chim.* Paris, 1872.
(2) *Chim. théor.*, p. 412.

On remarque que les solutions d'acide picrique dans les divers dissolvants, ne possèdent pas à teneur égale la même coloration. C'est ainsi que la solution dans le toluène anhydre est peu colorée et possède un dichroïsme marqué que ne possède pas celle dans l'eau, qui, à teneur égale est de beaucoup la plus colorée. La solution dans la ligroïne est presque incolore si l'on agite cette dissolution incolore; avec de l'eau, on voit immédiatement l'eau se colorer en jaune. Ces phénomènes avaient été déjà signalés par Marckwald (1) qui les attribue à la dissociation électrolytique. Suivant lui, l'acide picrique serait à peu près incolore alors que seul l'ion $C^6H^2(NO^2)^3O$ serait coloré, ce qui expliquerait que les liquides non dissociants comme la ligroïne donnent des solutions incolores.

Ces différences de coloration sont à rapprocher de celles que l'on observe avec l'iode et ses divers dissolvants, et celles que j'ai déjà signalées pour la rhodamine B (2) en réponse aux observations que Georgewics croyait pouvoir opposer à l'hypothèse de Witt.

Sans vouloir entrer dans l'explication de ces phénomènes, il est cependant permis de supposer que ces divers corps ne se trouvent pas sous le même état dans leurs divers dissolvants, qu'ils se trouvent décomposés en leurs ions, sous formes de molécules plus complexes, ou même qu'ils contractent des combinaisons moléculaires partielles avec le dissolvant, ce que certaines de mes expériences semblent confirmer.

II. — *Acide picrique, eau, toluène, à la température de 20°.*

	Volume final de la liqueur.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 c.c. de la solution.		Coefficient de partage.
	Eau.	Toluène.	Eau.	Toluène.	—
	c.c.	c.c.	gr.	gr.	
Solution	100	25	0,485	2,060	1 : 4,02
à	100	100	0,275	0,725	1 : 2,63
10 gr. par litre.	50	100	0,204	0,898	1 : 4,40
Solution	100	25	0,214	0,343	1 : 1,60
à	100	100	0,125	0,175	1 : 1,24
3 gr. par litre.	50	100	0,104	0,248	1 : 2,38
Solution	100	25	0,082	0,071	1 : 1,15
à	100	100	0,062	0,038	1 : 1,63
1 gr. par litre.	50	100	0,053	0,073	1 : 0,72
Solution	100	25	0,010	»	0
à	100	100	0,010	»	0
0 gr. 1 par litre.	50	100	0,010	»	0

En examinant ce tableau, on se rend compte à première vue qu'une loi aussi simple que celle énoncée par M. Berthelot n'est pas applicable dans le cas présent. Ce fait était à prévoir, nous avons vu en effet que les solutions dans le toluène et dans l'eau présentaient des colorations différentes, et si nous admettons comme explication l'une des hypothèses précédentes, nous devons concevoir que si, par exemple, l'acide picrique en solution dans l'eau ne possède pas le même poids moléculaire que lorsqu'il est en solution dans le toluène, nous devons faire entrer ces deux facteurs inconnus dans l'établissement de la formule.

Le tableau précédent nous montre en effet que le coefficient de partage n'est pas indépendant de la masse. Il est en outre très remarquable de voir le toluène qui, à volume égal, dissout huit fois et demie plus d'acide picrique que l'eau, extraire de moins en moins de ce corps à mesure que la solution aqueuse devient plus diluée, à tel point qu'avec une solution à 0 gr. 1 par litre quel que soit le volume de toluène ajouté, on ne peut extraire trace d'acide picrique.

On peut renverser l'expérience, et, en partant d'une solution de toluène de concentration connue, lui extraire la totalité de son acide picrique par addition d'une quantité d'eau telle que la solution aqueuse renferme moins de 0 gr. 1 d'acide picrique par litre.

On peut expliquer ce phénomène curieux en admettant que l'acide picrique en solution aqueuse subit la dissociation électrolytique qui devient complète à la dilution de 0 gr. 1 par litre, le toluène n'extrayant pas l'ion coloré, ou bien encore que l'acide picrique peut donner des combinaisons moléculaires avec l'eau et le toluène. Chacun de ces dissolvants ayant sur ces combinaisons une action dissociante, l'eau dissocient plus facilement la combinaison acide picrique toluène, que le toluène la combinaison acide picrique, eau. Ces deux hypothèses ne s'excluent pas et des recherches que je poursuis actuellement m'ont démontré l'existence de semblables combinaisons.

L'expérience suivante prouve que le rapport des volumes étant le même, le coefficient de partage reste le même que l'acide picrique, soit préalablement dissous dans l'un ou l'autre des dissolvants, ce qui *a priori* semblait rationnel.

III.

	Volume final de la liqueur.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 c.c.		Coefficient de partage.
	Eau.	Toluène.	Eau.	Toluène.	—
	c.c.	c.c.	gr.	gr.	
1 gr. ac. picrique	100	25	0,485	2,06	1 : 4,02
dissous dans	100	25	0,485	2,06	1 : 4,02

L'expérience suivante a été faite dans le but de rechercher comment se comporterait au point de vue de l'extraction le toluène employé sous un même volume en une seule ou en plusieurs fois.

Les résultats obtenus sont différents, ce que laissaient prévoir les considérations précédentes.

(1) *Ber.*, **33**, 1900, p. 1128, 2314.
(2) *B. G. M. C.*, 1900, p. 114.

IV.

	Volume final de la liqueur.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 c.c.		Coefficient de partage.
	Eau.	Toluène.	Eau.	Toluène.	—
	c.c.	c.c.	gr.	gr.	
Solution à 10 gr. par litre.	100	50	0,3758	1,2484	1 : 3,32
	100	25	0,4850	2,0600	1 : 4,24
Solution à 4 gr. 85 par lit.	100	25	0,3091	0,8036	1 : 2,59

Au point de vue de l'extraction il est donc plus avantageux d'employer le toluène en deux fois.

J'ai examiné si d'autres dissolvants neutres se comportaient comme le toluène, les expériences suivantes démontrent que les liquides essayés, éther et alcool amylique pur se comportent absolument comme le toluène.

V. — *Acide picrique, eau, éther à la température de 20°.*

	Volume final après partage.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 c.c. de liqueur.		Coefficient de partage.
	Eau.	Éther.	Eau.	Éther.	—
	c.c.	c.c.	gr.	gr.	
Solution à 10 gr. par litre.	108	15	0,678	1,785	1 : 3,79
	106	90	0,374	0,670	1 : 1,79
	54	93	0,285	0,372	1 : 1,34
Solution à 1 gr. par litre.	106	90	0,0850	0,0110	1 : 0,129
Solution à 0 gr. 1 par lit.	106	90	0,0105	0,00011	1 : 0,010
Solution à 0 gr. 01 par lit.	105	90	0,000952	»	0

VI. — *Acide picrique, eau, alcool amylique à la température de 20°.*

	Volume final après partage.		Proportion d'acide picrique resté en solution dans 100 c.c. de la liqueur.		Coefficient de partage.
	Alcool			Alcool	
	Eau.	amylique.	Eau.	amylique.	—
	c.c.	c.c.	gr.	gr.	
Solution à 10 gr. par litre.	100	25	0,551	1,796	1 : 3,06
	100	100	0,323	0,677	1 : 2,09
	50	100	0,260	0,370	1 : 1,42
Solution à 1 gr. par litre.	100	100	0,05824	0,04176	1 : 0,71
Solution à 0 gr. 1 par litre.	100	100	0,00908	0,00092	1 : 0,101
Solution à 0 gr. 01 par lit.	100	100	0,001	»	0

Dans ces deux exemples on voit que le coefficient de partage est encore soumis à l'action de masse et que quelle que soit la solubilité propre de l'acide picrique dans l'éther ou l'alcool amylique, il est un point de dilution où ces corps n'extraient plus d'acide picrique à sa dilution aqueuse.

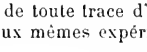
Il était intéressant de voir si des matières colorantes de constitution différentes se comporteraient comme l'acide picrique.

Je me suis adressé pour cela à divers acides sulfoniques colorants dont j'ai décrit précédemment la préparation (1).

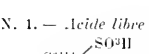
(1) *Bull. Soc. Paris*, 1901, p. 862. — *R. G. M. C.*, 1901, p. 261; 1902, p.

Ces colorants à l'état de pureté parfaite et exempts de toute trace d'acide minéral ont été soumis aux mêmes expériences que l'acide picrique.

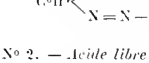
N. 1. — *Acide libre de la chrysoïne.*



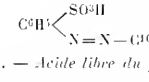
N° 2. — *Acide libre de l'orangé 2.*



N° 3. — *Acide libre du ponceau cristallisé.*



N° 4. — *Acide libre du bleu carmin surfin.*



Toutes ces matières colorantes se comportent comme l'acide picrique et cette propriété semble commune à toutes les matières colorantes acides.

Je citerai à titre d'exemple, mes expériences avec l'acide libre du ponceau cristallisé.

VII. — *Solubilité de l'acide libre du ponceau cristallisé dans les divers dissolvants à 23°.*

1 lit. eau dissout.....	209 gr. 6
1 — ac. sulfurique à 5 gr. par lit.	180 —
1 — alcool amylique pur.....	73 — 4
1 — éther pur.....	Néant.
1 — eau saturée alcool amylique.	195 gr.

VIII. — *Acide libre du ponceau cristallisé, eau, alcool amylique à 18°.*

	Volume final de la liqueur.		Proportion de colorant resté en solution dans 100 c.c. de liqueur.		Coefficient de partage.
	Alcool			Alcool	
	Eau.	amylique.	Eau.	amylique.	—
	c.c.	c.c.	gr.	gr.	
Solution à 100 gr. par litre.	100	100	7,12	2,88	1 : 0,404
Solution à 10 gr. par litre.	100	50	0,9141	0,1718	1 : 0,187
	50	100	0,7900	0,1050	1 : 0,132
Solution à 1 gr. par litre.	100	100	0,0737	0,0263	1 : 0,356
Solution à 0 gr. 1 par litre.	100	100	0,01	»	0
Solution à 0 gr. 01 par lit.	100	100	0,001	»	0

En résumé on voit que, contrairement aux lois des coefficients de partage lorsqu'il s'agit de matières colorantes acides extractibles par des dissolvants non miscibles à l'eau, l'influence de la masse du dissolvant joue un rôle important.

D'autre part le coefficient de partage n'est nullement en rapport avec la solubilité propre de la couleur dans les deux dissolvants pris isolément. Enfin, lorsqu'il s'agit de solutions aqueuses, il est un point de dilution où quelle que soit la grandeur de la solubilité du colorant dans le dissolvant non miscible et quelle que soit la masse de ce dissolvant, il ne peut extraire

aucune portion de matière colorante à la solution aqueuse.

La concentration de la solution aqueuse augmentant, toutes choses égales d'ailleurs, la proportion extraite par le dissolvant non miscible va en augmentant pour tendre vers une limite qui est assez éloignée de la solubilité propre de la couleur dans le dissolvant employé seul.

Ces résultats semblaient de prime abord en contradiction avec ce que l'on sait de la teinture des fibres animales avec les colorants acides. Tous les praticiens savent en effet que, contrairement à ce qui est enseigné par Witt, il est un point de dilution du bain de teinture où il n'y a plus partage entre la fibre et le bain, mais extraction totale de la couleur par la fibre ; ceci a lieu lorsqu'on emploie une très petite quantité de matière colorante par rapport à la fibre.

En examinant la question de plus près, on remarque que ce phénomène n'a lieu que lorsqu'on opère la teinture en présence d'un acide.

L'action favorable qu'exercent les acides sur l'épuisement des matières colorantes acides a fait l'objet de nombreuses interprétations. Ceux qui voulaient voir dans la teinture le résultat de la salification des groupements basiques de la fibre par la matière colorante acide, admettaient que l'addition d'acide avait pour but de mettre en liberté l'acide libre du colorant, la fibre n'étant pas une base assez puissante pour déplacer la soude combinée aux groupements acides de la matière colorante. C'est ce qui est enseigné encore dans tous les ouvrages traitant les matières colorantes. (1)

Knecht (2) avait cependant montré le premier que si l'on teint de la laine avec le sel de sodium du ponceau cristallisé additionné de la quantité théorique d'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du sel, la teinture ne se faisait pas mieux que si l'on employait le sel de sodium seul, l'épuisement du bain ne s'obtenant que par addition d'un excès d'acide.

J'avais déjà, en 1896, indiqué que les acides sulfoniques des colorants du triphénylméthane ne teignent guère mieux la laine en bain neutre que leurs sels alcalins (3). Enfin, en 1898, M. A. W. Hallit dans un très intéressant travail sur la teinture de la laine remarque le même phénomène avec les acides libres des écarlates 2 R et de l'orange G, qui avaient été préparés par M. Turner de la maison Read Holliday et Sons (4).

Ces phénomènes étaient en contradiction avec la théorie de la teinture par salification, on sait en effet que la laine absorbe énergiquement les acides minéraux et si l'on interprète ce phénomène comme le résultat de la salification des groupements basiques de la fibre par l'acide minéral, on doit admettre que le pouvoir acide de la fibre se trouve ainsi exalté. On ne s'explique plus alors pourquoi, en pratique, plus le caractère acide du colorant est prononcé, plus on est obligé d'ajouter d'acide au bain de teinture pour obtenir une nuance nourrie.

M. C. Gillet (1) qui est un partisan de la théorie de la salification, pour expliquer ce phénomène, tourna la difficulté en considérant les colorants oxyazoïques sulfonés tels que le ponceau cristallisé; non plus comme des couleurs acides mais comme des couleurs basiques faibles.

Ceci était permis en admettant pour le colorant la formule possible d'une hydrazone.

$$C^{10}H^7NH - N = C^{10}H^5 \begin{matrix} O \\ \diagup\!\!\diagdown SO^3H \\ SO^3H \end{matrix}$$

L'action favorable de l'acide dans le bain de teinture s'expliquait alors en admettant qu'il neutralisait les groupements basiques de la fibre, la combinaison s'effectuant entre les groupements acides de la fibre et le groupement N H du colorant.

Cette ingénieuse explication qui a déjà été critiquée par M. Prud'homme (2) ne peut cependant résister à l'examen des faits. J'ai en effet montré depuis que les acides libres des colorants oxyazoïques sulfonés sont des acides d'une grande énergie, capables de décomposer en solution les sels alcalins des acides minéraux (3) et s'il devait y avoir salification dans le phénomène de la teinture, il semblerait curieux que des acides aussi énergiques jouent vis-à-vis de la fibre le rôle de bases.

D'autre part, si l'explication de M. Gillet peut convenir à la rigueur aux colorants oxyazoïques, elle ne convient plus aux colorants acides de constitution différentes qui se comportent absolument de la même manière. Je ne citerai qu'à titre d'exemple l'acide picrique, l'acide indigodisulfonique.

Le rôle des acides restait donc inexpliqué, c'est pourquoi il m'a paru intéressant de rechercher si, dans les cas de l'extraction des matières colorantes en solution aqueuse au moyen de dissolvants non miscibles à l'eau, l'addition d'un acide ne produirait pas des phénomènes analogues. Dans ce but, j'ai fait une série d'expériences comparatives avec les dissolvants d'une part et la soie de l'autre 1° en liqueur neutre, 2° en liqueur acide.

La soie était parfaitement bien décreusée, rincée à l'eau et épuisée à l'alcool neutre.

Dans un flacon bouché à l'émeri, à large goulot, on introduisait la solution aqueuse de la matière colorante, puis la soie, on bouchait et

(1) Voy. Nietzki, *Chimie des matières colorantes organiques*, édit. franç., 1901, p. 5.

(2) *Journ. of the Society of Dyers and Colourist*, 1888, p. 107.

(3) A. Seyewetz et P. Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles*, p. 11.

(4) *Journ. of Dyers and Colourists*, 1899, p. 30.

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 183-305.

(2) *R. G. M. C.*, 1900, p. 190.

(3) *Bull. Soc. chim.* Paris, 1901, p. 862-877. — *R. G. M. C.*, 1902, p. 57.

agitait immédiatement très vivement. Ce mode d'opérer permet d'obtenir, même en nuance claire, des teintures à peu près unies. Les flacons maintenus à température constante étaient agités fréquemment jusqu'à ce que l'équilibre fût atteint, ce qui nécessite environ huit heures à froid.

En se servant de dissolvants, on opérait avec les mêmes poids et les mêmes volumes, exactement dans les mêmes conditions. Dans tous les essais, on a employé 40 c. c. d'eau et 2 gr. de soie ou du dissolvant non miscible; dans le cas de l'alcool amylique, lequel est légèrement soluble dans l'eau, on se servait d'eau saturée d'alcool amylique.

Les teintures et extractions ont été effectuées à froid; 1° en liqueur neutre: 2° en liqueur acidulée par H^2SO^4 à 5 gr. par litre.

Des nombreuses expériences que j'ai effectuées, je ne citerai que celles exécutées avec l'acide picrique afin de rendre le contrôle de mes expériences plus aisé, ce corps étant plus facile à préparer à l'état de pureté que les autres colorants essayés.

IX. — *Extraction de l'acide picrique de ses solutions aqueuses par la soie, le toluène, l'alcool amylique.*

		Gr.	Quantum p. 100 resté dans le bain. Soie.	Alcool amylique.	Toluène.
Liq. neutre.	Solution à 0,001 %		100	100	100
	—	0,01.....	83,6	98,7	100
	—	0,1.	50	92,5	89,5
	—	0,5.... .	672	86,9	88,1
	—	1,0.....	82	85,7	85,2
Liq. acidulée.	Solution à 0.001 %.		Néant.	Néant.	3
	—	0,01... .	5.9	57,8	71,1
	—	0,1.....	12,3	71,3	67,4
	—	0.5.....	52,7	78,4	66,1

En remplaçant dans cette expérience l'acide picrique par l'acide libre de l'Orangé 2, de la chrysoïne, du ponceau cristallisé, l'acide indigosulfonique, l'acide libre du bleu carmin, on constate que la soie ou le dissolvant neutre qui, dans ce cas doit être l'alcool amylique, se comportent absolument de même. En liqueur acidulée, il est un point de dilution où il y a absorption totale par la soie ou le dissolvant non miscible; en liqueur neutre, c'est le phénomène inverse qui a lieu.

La similitude d'action de la soie et des dissolvants neutres est tout à fait remarquable.

La teinture de la soie en bain acide diffère cependant de l'extraction des matières colorantes par les dissolvants non miscibles en ce sens que la soie extrait non seulement la matière colorante mais une notable proportion d'acide minéral, alors que le dissolvant neutre n'extrait qu'une proportion infinitésimale d'acide.

M. Stepanor a montré que cette absorption d'acide par la laine variait avec la concentration et ne pouvait être envisagée comme le résultat de la salification des groupements basiques de la fibre (1).

En remplaçant les acides colorants employés dans mes expériences par leurs différents sels, j'ai remarqué des phénomènes absolument analogues. D'autre part, différents corps tels que des sels neutres ou alcalins jouent le même rôle que les acides en facilitant l'extraction de ces matières colorantes par la soie ou les dissolvants.

J'ai en outre vérifié que cette action favorable des acides et de certains sels neutres sur l'extraction des matières colorantes acides par la soie ou les dissolvants ne pouvait être entièrement attribuée à la diminution de solubilité que provoque l'addition de ces corps.

Je me suis assuré également que la matière colorante extraite de ses solutions acidulées n'était nullement une combinaison d'addition d'acide de la matière colorante mais qu'au contraire la couleur extraite ne semblait en aucune façon modifiée.

Je crois que les phénomènes que je viens de relater peuvent s'expliquer en admettant que l'addition des acides et des sels a pour but de favoriser la formation de combinaisons moléculaires entre la fibre ou le dissolvant, et la matière colorante en empêchant dans une certaine mesure l'action dissociante de l'eau sur ces combinaisons.

Cette théorie nouvelle de la teinture permettrait d'expliquer un grand nombre de faits révélés par la pratique, tels par exemple que l'influence favorable de la chaleur ou du vaporisage sur la solidité des nuances, le démontage des fibres par divers dissolvants, etc... J'aurai du reste l'occasion de revenir sur ce sujet.

J'étudie en effet, en ce moment, l'action des acides et des dissolvants sur un certain nombre de combinaisons moléculaires définies que j'ai réussi à préparer avec des colorants acides et leurs dissolvants neutres et j'espère que la comparaison des résultats obtenus avec ceux donnés par les fibres teintes éclaircira d'un jour tout nouveau cette question si intéressante de la teinture.

J'étudie également l'extraction des matières colorantes basiques par les fibres animales et les dissolvants et j'espère pouvoir publier bientôt les résultats de mes recherches en ce qui concerne les fibres végétales.

Lyon, 7 avril 1902.

(1) *R. G. M. C.*, 1900, p. 246.

ÉTUDES SUR LA TEINTURE DES COTONS EN NOIR D'ANILINE

Par M. Francis BELTZER, ingénieur-chimiste E. I. R.

(2e article) (1).

1° Méthodes de teinture a chaud (noirs d'aniline chauffés).

Composition des bains. — 1er Exemple de teinture à chaud (formule à 8 % d'aniline).

Pour noir chargé. — Pour 100 k. de coton, on monte le bain comme il suit :

(1)	Aniline	8 k.
	Acide chlorhydrique	32 —
	Acide sulfurique	2 —
	Eau	50 lit.
(2)	Bichromate de soude	12 k. 500
	Eau	50 lit.

On ajoute la quantité d'eau nécessaire et on teint avec 1 400 lit. de bain ainsi préparé, en ajoutant les solutions (1) et (2), en une ou deux fois.

Pour noir moyen. — 2e Exemple de teinture à chaud (formule à 6 % d'aniline).

Pour 100 k. de coton, on monte le bain comme il suit :

(1)	Aniline	6 k.
	Acide chlorhydrique ordinaire	20 —
	Acide sulfurique à 68° B.	10 —
	Eau	50 lit.
(2)	Bichromate de soude	12 k.
	Eau	50 lit.

On ajoute la quantité d'eau nécessaire et on teint avec 1 400 lit. de bain ainsi préparé également en ajoutant les solutions (1) et (2) en une seule fois ou en deux.

Pour noir bon marché. — 3e Exemple de teinture à chaud. On monte le bain comme il suit (formule avec 4 % d'aniline pour 100 k. de coton) :

(1)	Aniline	4 k.
	Acide chlorhydrique ordinaire	30 —
	Eau	50 lit.
(2)	Bichromate de soude	8 k.
	Eau	50 lit.

On ajoute la quantité d'eau nécessaire et on teint avec 1 000 lit. de bain pour 100 k. de coton ainsi préparé en ajoutant les solutions (1) et (2) en une seule fois.

Cette dernière teinture est dite en bain court, en effet la quantité de bain est juste suffisante pour abreuver le coton pendant la teinture.

Mode opératoire. — Préparation des liqueurs d'aniline. — Dans les ateliers produisant d'une façon courante et journalière, une grande quantité de noirs d'aniline, on prépare dans des réservoirs spéciaux ou cuves en bois, les solutions acides d'aniline, suivant une des formules ci-dessus par exemple. Les cuves peuvent contenir 500 lit. environ de solution, correspondant à 1 000 k. de coton à teindre. On verse dans la cuve contenant déjà environ 100 lit. d'eau, le poids donné d'aniline, soit 80 k., 60 k. ou 40 k. suivant l'une des trois formules précédentes. On ajoute la quantité indiquée d'acide chlorhydrique : 320 k., 200 k. ou 300 k., on agite la liqueur jusqu'à dissolution complète de l'aniline ; on ajoute environ 100 lit. d'eau, puis, s'il y a lieu, la quantité d'acide sulfurique indiquée, 20 k. ou 100 k. diluée au préalable dans 100 lit. d'eau ; on agite fortement ; la dissolution doit être complète et on parfait au volume de 500 lit. en ajoutant de l'eau froide.

Préparation des liqueurs de bichromate. — On opère la dissolution du bichromate dans des cuves en bois spéciales, d'une contenance de 500 lit., également de façon à faire exactement ce même volume ; contenant 125 k., 120 k. ou 80 k. de bichromate suivant les formules, et correspondant à une production de 1 000 k. de coton.

Pour une opération, on monte le bain de teinture comme nous le décrirons plus loin.

Barques de teinture. — En général, les barques de teinture en bois, sont construites pour pouvoir faire une opération de 50 k. à la fois de cotons filés en écheveaux. Les pantes de coton sont disposées sur des bâtons ayant la forme indiquée par la figure 57.

Ces bâtons sont mus mécaniquement et tournent alternativement en sens inverse les uns des autres, évitant ainsi de cette façon l'emmêlement des fils qu'ils entraînent d'un mouvement continu de lissage.

Ils sont en outre, montés sur un cadre pouvant se lever ou se baisser mécaniquement à volonté. Celui-ci les entraîne donc avec les pantes qu'ils supportent dans ce mouvement, ceci pour la facilité de préparer le bain de teinture, lever ou abattre les cotons dans le bain. La barque de teinture peut être divisée en deux par une cloison longitudinale, ou deux barques d'une capacité de 25 k. de coton chaque, peuvent être accouplées pour fonctionner ensemble. La hauteur des barques est calculée de façon à laisser le moins d'intervalle possible entre le fond et les extrémités des pantes disposées sur les bâtons. De cette façon, on peut travailler dans des bains très courts. Le fond est incliné vers l'orifice d'écoulement pour pouvoir vider d'une façon parfaite les eaux résiduaires.

Un serpentin fermé, en plomb, permet de chauffer progressivement la barque de teinture;

(1) Voy. *R. G. M. C.*, n° 63, p. 59.

il est disposé de façon à éviter de toucher les pantes de coton, pendant leur mouvement de lissage dans le bain.

Il existe une quantité de machines à teindre, pouvant remplir le même office que celle-ci, dont la description est succincte. Nous renvoyons le lecteur pour cette question, aux catalogues divers des fabricants ou constructeurs de ma-

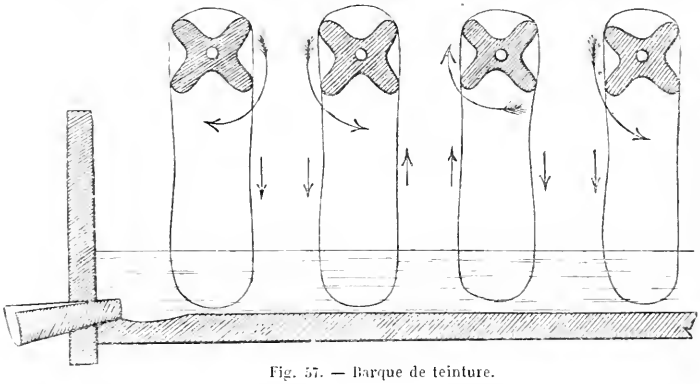


Fig. 57. — Barque de teinture.

chines à teindre. Ci-joint un modèle généralement adopté, construit par la maison Fernand Dehaitre.

Cette machine à teindre les écheveaux se distingue par une simplicité d'organes et une

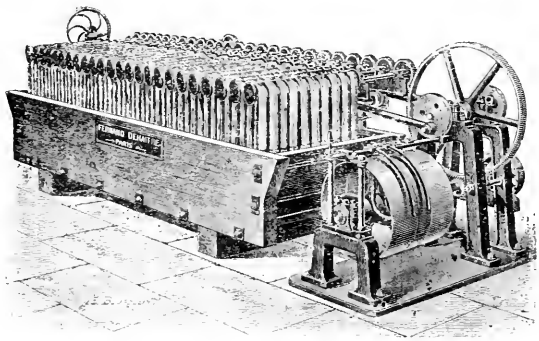


Fig. 58. — Machine à teindre les écheveaux, construction Dehaitre.

combinaison de mouvements qui en font un outil essentiellement pratique et d'un prix à la portée de tous les teinturiers.

La machine telle que figurée ci-contre est construite pour une mise de 50 k. coton à la fois.

Elle comprend 25 guindres recevant chacun 2 k. de coton.

La même machine se construit avec deux rangées de guindres et deux barques pour mise de 100 k.

Les guindres sont triangulaires et excentrés sur leurs axes, ce qui ouvre l'écheveau et fait pénétrer le bain de teinture à l'intérieur. De plus les arêtes des guindres assurent la rotation de l'écheveau et empêchent les glissements.

L'ensemble des guindres est monté sur un chariot muni au moyen de bielles d'un mouvement de translation ou *gâchage* dans le sens de la longueur de la barque.

Ce va et vient dans le bain de teinture assure un mélange parfait du bain, une répartition égale de la matière colorante et l'uniformité de la teinte; de plus ce mouvement sépare les fils et permet à la teinture de pénétrer intimement toutes les parties de l'écheveau.

La commande de la machine est munie d'un changement de marche à la main qui permet à l'ouvrier de changer immédiatement le sens de rotation des écheveaux s'il s'aperçoit de la formation d'un nœud; la plupart du temps le nœud se défait de lui-même par ce changement de rotation.

La machine se complète par un mouvement de relevage de l'ensemble des guindres qui permet de sortir les écheveaux hors du bain pour les opérations de chargement.

Le chargement et le déchargement des écheveaux sont facilités par la disposition des guindres complètement dégagés d'un côté.

La barque est complètement indépendante de la machine et ses dimensions aussi réduites que possible permettent de teindre à bains courts.

La barque est munie d'un chauffage par serpentin ou par barbottage suivant les applications et d'une soupape de vidange.

Les guindres sont en bois pour teinture en noir.

La machine peut recevoir une disposition

spéciale de commande donnant à la rotation des guindres une succession de périodes de marche et d'arrêt, le mouvement de gâchage restant continu. Cette disposition a pour but de faire tirer la teinture plus longtemps par une même partie de coton et se rapproche davantage du travail à la main.

Marche d'une opération. — Supposons que nous ayons adopté la formule du premier exemple pour la composition du bain de teinture. Voici le *modus operandi*.

Le cadre levé, les pantes bien débouillis à l'eau pure simplement, comme nous l'avons indiqué plus haut, sont disposés sur les bâtons. La barque bien vidée et lavée des opérations précédentes, on introduit la quantité d'eau nécessaire jusqu'au trait de jauge marqué sur la barque une fois pour toutes, et correspondant pour 50 k. de coton à 600 litres d'eau. On introduit 12 lit. 5 de la solution de bichromate préparée comme nous l'avons indiqué plus haut; on abat les cotons, donne 5 lisses et relève; on introduit ensuite 12 lit. 5 de la solution acide d'aniline, agite fortement pour bien mélanger, et on abat. On manœuvre les cotons 1/2 heure dans le bain, on lève et on ajoute la seconde moitié de l'opération, soit les 12 lit. 5 de la solution de bichromate restant, puis 12 lit. 5 de la solution acide d'aniline, on mélange fortement le bain et abat. On manœuvre les cotons environ 1/2 heure à froid, puis on commence à chauffer en introduisant la vapeur dans le serpentin, légèrement au début, puis progressivement. Pendant ce temps, les cotons sont toujours en mouvement de lissage; la nuance qui, au début, montait légèrement verdâtre, est, à ce moment, d'un noir vert foncé; on pousse la température du bain jusque vers 60° ou 70° C.; dans quelques opérations on pousse jusqu'à 80° C. Lorsque cette température est atteinte, on maintient encore pendant 1/4 d'heure environ et on lève. L'opération est terminée, elle a duré environ 2 heures.

A ce moment, un écheveau de coton lavé et essoré doit présenter une intensité de nuance très profonde; après séchage, il est légèrement bronzé, c'est le « noir bronze ». L'aspect du bain de teinture épuisé, doit être bien verdâtre, légèrement rosé quelquefois, mais, en tout cas, il doit être bien limpide, et le précipité de noir formé dans le bain doit être très minime. Ces liqueurs résiduaires ne doivent plus contenir de bichromate non utilisé; ce qui s'apercevrait à la nuance jaune orange qu'il présenterait. Un essai à l'acétate de plomb le dénoterait immédiatement, et un dosage par différence aux liqueurs titrés de sulfate double de fer et d'ammoniaque et permanganate de potasse indiquent la quantité restée par litre de bain et par suite l'excès inutile employé.

Pour indice d'une bonne réaction complète et d'une bonne proportion de matières premières employées, il faut donc que le bichromate soit entièrement transformé en sel chromique par la réduction qu'occasionne le sel d'aniline. D'un autre côté, ce sel d'aniline doit avoir complètement disparu, et le résidu du bain de teinture ne doit plus en contenir de traces. On peut s'en assurer pratiquement par un essai d'oxydation à l'ébullition effectué avec un excès de bichromate. La formation de noir dans la liqueur bien limpide essayée, est un indice du manque de bichromate. On peut arriver ainsi, de proche en proche, à modifier la composition de son bain de teinture, de façon à avoir la meilleure utilisation possible des produits employés, et partant, le meilleur rendement. Quoi qu'il en soit; il faudra toujours mieux, le cas échéant, maintenir plutôt un léger excès de bichromate; les noirs ainsi chromatés étant supérieurs comme solidité et comme nuance.

Suivant les cas, les noirs sont livrés tels quels après lavages et séchages : ce sont les noirs bronze, ou ils sont savonnés auparavant; on obtient alors un virage de nuance assez marquée, ce sont les noirs-noirs. (Nous reviendrons plus loin sur cette opération du savonnage qui est très importante.) Ils peuvent aussi être chromatés, vaporisés, etc., avant d'être lavés et séchés; nous verrons en détail, plus loin, toutes ces opérations, leur but et leur action sur ces noirs dits « bronze ». Les noirs bon marché obtenus à l'aide de la troisième formule, ont une nuance moins bronzée. ils peuvent à la rigueur être livrés comme noirs-noirs, mais leur solidité est bien plus faible et ils verdissent plus rapidement; leur qualité est inférieure. Dans leur préparation, on pousse la température jusqu'à 80° C. et on force légèrement en chromate de façon à obtenir le maximum d'effet.

2° Méthodes de teinture a froid.

1° *Composition des bains.* — Comme pour les méthodes à chaud, la composition des bains peut varier également très sensiblement suivant les auteurs; le sel d'aniline employé est le sulfate, et l'oxydant, le bichromate de soude. On peut opérer par addition des solutions en deux fois ou en une seule fois au début de la teinture. On peut également et économiquement opérer en bains courts.

Noir charge. — 1° Formule de teinture en noir d'aniline à froid. (Bain double à 9 % d'aniline pour 100 k. de coton.)

1) Aniline	9 k. 220
Acide sulfurique 66° B.	24 — 800
Eau	50 lit.
2) Bichromate de soude	21 k. 600
Eau	50 lit.

On introduit dans la barque 1 200 lit. d'eau, puis, en deux fois, on ajoute la moitié de chacune des solutions (1) et (2).

Noir moyen. — 2° Formule de teinture en

noir d'aniline à froid (bain simple à 7 % d'aniline pour 100 k. de coton).

(1)	Aniline	7 lit.
	Acide sulfurique 66° B.	10 — 500
	Eau	50 —
(2)	Bichromate de soude	16 k. 800
	Eau	50 lit.

On introduit dans la barque 1 200 lit. d'eau, puis, en une seule fois, au début de la teinture, on ajoute les solutions (1) et (2), bichromate d'abord.

Noir ordinaire. — 3° Formule de teinture (bain simple à 6 % d'aniline pour 100 k. de coton).

(1)	Aniline	6 lit.
	Acide sulfurique 66° B.	9 —
	Eau	50 —
(2)	Bichromate de soude	14 k. 4
	Eau	50 lit.

On introduit dans la barque 1 200 lit. d'eau, puis, en une seule fois, au début, on ajoute les solutions (1) et (2).

On peut aussi par cette méthode teindre en bain court avec 1 000 lit. pour 100 k. de coton et réduire à 5 % l'aniline.

La dissolution du sulfate d'aniline, pour la préparation des liqueurs, est un peu plus laborieuse que dans le cas du chlorhydrate comme précédemment. On ajoute dans la cuve, le poids marqué d'aniline soit 92 k. 200. 70 k. ou 60 k. selon les formules : puis 100-150 lit. d'eau et enfin, avec précaution, l'eau acidulée d'acide sulfurique ; 248 k. 64 ; 105 k. ; 90 lit. SO^4H^2 dans 300 lit. d'eau, de façon à faire un volume total de 500 litres. Au début, le sulfate d'aniline se prend en masse et il faut avoir soin d'agiter fortement pour opérer la dissolution, qui ne devient complète que lorsque tout l'acide est introduit.

La solubilité plus faible du sulfate d'aniline comparée au chlorhydrate, fait que souvent, en hiver, les solutions séjournant trop longtemps dans les cuves, cristallisent. Il faut surveiller de près cet inconvénient, lequel si on n'y prenait garde, pourrait être une cause d'erreur et de malfaçon dans la teinture, par suite du manque d'aniline dans les bains, lorsque l'on soutire le volume donné des solutions devant entrer dans leur composition.

On doit avant d'employer ces solutions, redissoudre totalement les cristaux formés en chauffant à l'aide d'un barbotteur ou d'un serpentin de vapeur.

Les dissolutions de bichromate de soude ne présentant aucune difficulté, et on les opère comme précédemment.

Les barques de teinture sont les mêmes que celles décrites plus haut, moins le serpentin de chauffe.

On opère sur des barques de 25 k. ou 50 k. à la fois.

Marche d'une opération. — Cas d'un bain double. — On introduit d'abord pour 50 k. de coton, 600 lit. d'eau jusqu'au trait de jauge, puis 12 lit. 5 de solution de bichromate, on abat et on donne 5 lisses, lève, introduit 12 lit. 5 de solution d'aniline que l'on mélange bien, on abat et manœuvre 1/2 heure ; on lève et on introduit la seconde moitié des deux solutions, on abat et on continue la teinture pendant 1 heure environ. La durée totale de l'opération est de 1 h. 1/2.

Cas d'un bain simple. — On procède de la même façon, en lissant cinq fois d'abord dans les 25 lit. de bichromate introduits d'un seul coup, puis achevant la teinture soit 1 h. 1/2 après l'introduction des 25 litres de solution d'aniline.

Après ce temps, un écheveau de coton lavé à fond essoré et séché présente une teinte bronzée d'autant plus prononcée que la quantité % d'aniline et bichromate employés est plus considérable ; les noirs les plus chargés sont aussi les plus bronzés.

Les mêmes observations s'appliquent également dans ce cas pour les eaux résiduaires des bains de teinture. Il faut s'attacher à faire varier les proportions de chromate et d'aniline, de façon à ce qu'il y ait le moins possible de précipité de noir formé dans le bain. Les eaux résiduaires devront donc être bien limpides, il faut aussi que le temps nécessaire à la teinture ne soit pas prolongé outre mesure, et concilier ces deux points de façon à obtenir le maximum de rendement.

Quelques chiffres. — Nous avons effectué quatre essais dans ce sens, pour nous rendre compte des proportions les plus favorables au rendement de la teinture au noir d'aniline. Nous avons opéré simultanément la teinture de 500 gr. de coton simple Amérique, débouilli à l'eau et lavé dans chacun des bains suivants :

1er bain.

Eau, 6 lit.
Sulfate d'aniline, 500 c.c., contenant : aniline, 30 c.c. ; acide sulfurique 66° B., 45 c. c.
Bichromate de soude, 1000 c. c., contenant : 72 gr. de bichromate de soude commerciale titrant 64.1 % de CrO^3, soit 46 gr. 184 de CrO^3.
Total : 7 lit. 500.

2e bain (plus acide).

Eau, 6 lit.
Sulfate d'aniline, 500 c. c. comme pour le premier bain.
Bichromate de soude, 100 c. c. —
Acide sulfurique, 25 gr.
Total : 7 lit. 500.

3e bain (plus acide).

Eau, 6 lit.
Sulfate d'aniline, 500 c. c. comme le précédent.
Bichromate de soude, 1000 c. c. contenant 72 gr. de $Na^2O.2CrO^3$ contenant 50 gr. 60 de CrO^3 ; titrant 70,3 % CrO^3.
Acide sulfurique, 24 gr.
Total : 7 lit. 500.

4e bain.

Eau, 6 lit.
Sulfate d'aniline, 500 c. c. comme le précédent.
Bichromate de soude, 1000 c. c. contenant 72 gr. de $Na^2O,2CrO^3$ contenant 50 gr. 60 de CrO^3 à 70.5 % de CrO^3.

Ces quatre essais ont été mis en route ensemble.

Le 2e essai monte plus rapidement que les trois autres.

Les 3e et 4e essais montent presque ensemble, le 3e un peu plus rapidement.

Le 1er essai monte le plus lentement de tous. Après 1 h. 1/2 de marche, le titrage des eaux résiduaires nous donne :

1er bain :	12 gr. 00	d'acide chromique	restant, non réduit.
2e —	7 — 99	—	—
3e —	11 — 24	—	—
4e —	12 — 50	—	—

Les cotons sont d'un noir assez intense.

L'opération continue et après 3 heures de marche, les quatre bains sont complètement épuisés; il ne reste plus aux essais, ni acide chromique libre non réduit, ni sel d'aniline non oxydé. Ces pantes de noir sont tordues fortement sur les bains, lavés à grande eau et séchés. Les noirs des essais n° 1 et 4 sont d'un bronze doré plus prononcé que les noirs 2 et 3 qui sont plus violacés et paraissent plus maigres. La quantité d'eaux résiduaires recueillies après la teinture est de 7 000 c. c. pour chaque essai, il y a donc eu 500 c. c. de bain absorbé par les 500 gr. de coton; soit un poids égal à celui de coton mis en œuvre.

Le chrome restant dans les bains à l'état de sels chromiques (sulfate de chrome), a donné au dosage une moyenne de 63 % du chrome mis en œuvre, il y a donc eu d'absorbé environ 37 % de chrome dans la formation du noir :

1° Le bain de l'essai n° 1 filtre très rapidement, la liqueur filtrée est verdâtre et ne contient pas beaucoup de précipité en suspension. Celui-ci, recueilli sur filtre, lavé, séché et pesé, a donné 1 gr. 3 de poudre, noir violacé vineux ;

2° L'essai n° 2 filtre le plus difficilement de tous, il tient en suspension un précipité plus abondant, la liqueur filtrée est violacée. Le poids du précipité recueilli et séché est de 1 gr. 9 d'un aspect noir plus foncé ;

3° L'essai n° 3 filtre difficilement, moins que le n° 2, précipité assez abondant, la liqueur filtrée est verdâtre violacée; le poids du précipité recueilli et séché est de 1 gr. 7 d'un noir violacé plus foncé que le noir n° 1 ;

4° L'essai n° 4 filtre rapidement, liqueur filtrée verdâtre peu de précipité en suspension. Poids sec recueilli 1 gr. 2, aspect noir violacé plus clair que le n° 1.

Conclusions. — De ces quatre essais, nous concluons : que la quantité d'acide des n°s 2 et 3 est trop forte, il y a une mauvaise utilisation ; le noir monte trop vite et se précipite en partie plus rapidement dans le bain de teinture, sans concourir à la coloration du coton. Les bains 1 et 4 sont les meilleurs. Le bain n° 1 contenant moins d'acide chromique est cependant meilleur, le noir monte un peu plus lentement, mais il est plus corsé.

En somme, le temps employé à la teinture est à peu près le même, pour que l'action soit complète et le bain épuisé totalement. Dans les opérations d'atelier, la teinture ayant lieu en plus grande masse et sur des machines donnant aux pantes un mouvement continuel de lissage, celles-ci se font dans de meilleurs conditions pour la rapidité d'exécution.

La masse en réaction est en effet un point important à considérer pour cette rapidité, et une fois celle-ci amorcée, elle se continue de proche en proche avec une plus grande intensité. Le mouvement de lissage continuel des pantes entraînant à chaque instant les molécules de noir, en formation dans le bain laissent le champ libre pour la formation de nouvelles; l'action constante de l'air apporte également son appoint, soit comme fixation des molécules en formation entraînées, ou par son introduction dans le bain à l'aide des pantes lui servant de véhicule par entraînement mécanique. Quoiqu'il en soit, il est incontestable que la teinture du noir est bien plus rapide sur machines l'exécutant que sur des barques dont les manœuvres se font à la main ; de plus ce noir est plus beau et plus corse à égalité de composition du bain, ceci pour les raisons que nous donnons ci-dessus.

Avec le bain n° 1 sur machines, la teinture a une durée totale de 1 h. 1/2. Après ce temps il ne reste plus ni acide chromique libre non réduit, ni sel d'aniline non oxydé, dans l'essai de laboratoire, au contraire, fait à la main comme nous l'avons vu plus haut, il faut 3 heures pour arriver au même résultat. Le fait est donc absolument convaincant.

Savonnages. — Les noirs ainsi obtenus, sont, comme nous l'avons vu, d'un aspect plus ou moins bronzé, on les appelle noirs-bronze : pour obtenir alors le *noir-noir*, on procède à l'opération du savonnage.

Je dis opération du savonnage, car celle-ci est assez importante dans ce cas spécial. Suivant l'alcalinité ou la neutralité des bains de savon employés, on obtient des noirs de nuances absolument différentes. La quantité de savon employé a également son importance.

Le premier point à considérer pour l'obtention d'un beau noir franc, c'est la qualité du « noir bronze » à virer : celui-ci doit être absolument et uniformément *d'un bronze doré*; il ne doit pas présenter de parties d'une autre teinte, soit violacée, soit bleutée ; ces parties après le savonnage paraîtraient encore plus maigres, et ce seraient autant de places mal unies. En un mot, le noir ressortirait barré et inégal. On fait donc une prise d'essai d'un éche-

veau sur la mise, lavé à grande eau et séché, on observe alors si le noir bronze a la qualité requise; dans le cas contraire, il vaut mieux de suite donner à la mise, soit un passage en bichromate à chaud; soit une teinture légère avec des proportions moitié moindres que celles employées d'abord. Ces cas de places maigres, se présentent justement, lorsqu'il y a un excès d'acide dans la préparation du bain, ou lorsque le mouvement de lissage a été interrompu quelque temps dans l'opération de la teinture, ou encore lorsqu'il y a eu mauvaise qualité ou manque de bichromate, mauvaise qualité ou manque d'aniline, enfin, lorsque les cotons ont été débouillis dans les lessives alcalines et mal lavés avant l'opération de la teinture. Dans ces divers cas, une 2e teinture légère comme nous l'indiquons plus haut est le seul moyen certain de réparer cet accident, on fait ensuite l'essai des produits employés pour pouvoir faire la correction nécessaire dans les opérations suivantes. On peut alors passer à l'opération du savonnage proprement dite. Comme cette opération consomme une assez grande quantité de savon, l'industriel a intérêt à le fabriquer lui-même à l'aide d'une lessive de soude caustique et d'oléine commerciale de saponification ou même de distillation. Dans une cuve en bois de 500 lit. de capacité environ, on introduit environ 100 lit. de lessives caustiques à 21° B. (15 % NaoH); on chauffe à l'aide d'un barboteur de vapeur, et on ajoute peu à peu au fur et à mesure qu'elle se dissout environ 180 lit. d'oléine de saponification ou distillation par petites portions à la fois, jusqu'à ce qu'il y ait refus de dissolution par chauffage et agitation énergique. On s'en aperçoit facilement par les gouttelettes huileuses qui viennent surnager à la surface du bain savonneux, après quelque temps de repos. A ce moment, le savon doit être absolument neutre, et ne roser que très peu, par une goutte d'une solution alcoolique index, de phénol phtaléine. Le savon est alors bon à employer tel quel pour le virage du noir-bronze. On chauffe encore quelque temps, et on étend d'eau de façon à faire un volume de 500 lit. exactement. A ce moment, la solution savonneuse ne doit plus laisser surnager, par le repos, de gouttelettes d'oléine non dissoute, ou du moins que très peu. Dans le cas contraire, il faudrait, par de légères additions de lessives caustiques à la fois, et par chauffage et agitation, arriver insensiblement à les dissoudre peu à peu sans amener une alcalinité trop prononcée de la solution savonneuse. Le savon ainsi préparé sert au virage du noir bronze. On y procède de la façon suivante:

Dans une barque pouvant tenir une opération de 100 k. de coton en écheveaux, on introduit 1 500 lit. d'eau bouillante, on continue à chauffer à l'aide d'un serpentin fermé en cuivre, puis on ajoute: 1° 80 lit. de savon d'oléine préparé comme précédemment, puis, 2°, 4 lit. 1/2 d'oléine délayées dans 40 lit. du même savon. Le bain *bien mélangé et bien bouillant*, essayé à l'index de phénol phtaléine, ne doit présenter autour de la goutte introduite, qu'une légère teinte rosée disparaissant de suite. On abat alors les 100 k. lavés à fond, de noir bronze à faire virer, et on manœuvre dans ce bain 1 h. 1/2 à 2 heures en lissant constamment.

Quelques machines appropriées peuvent effectuer ce travail mécaniquement de préférence.

Le bain savonneux doit être resté bien neutre, et il ne doit pas y avoir eu décomposition du savon oléine ni précipitation de corps gras sur les fibres; une mousse persistante d'ailleurs est un bon indice pour une bonne opération. Autrement, c'est que les cotons auraient été mal lavés et contiendraient encore un peu d'acide; on arrive à réparer cet incident immédiatement, par l'introduction dans le bain d'une nouvelle quantité de solution savonneuse; soit 40 lit. environ, légèrement plus alcaline que la précédente, de façon à dégraisser les fibres sans nuire à un bon virage dans un savon neutre ou très peu alcalin. On manœuvre une heure de plus pour réparer cet accident et opérer ce dégraissage.

Un échantillon prélevé doit, après lavage à fond et séchage, présenter une belle teinte d'un noir intense profond, et légèrement bleuté: on enlève la mise, lave à grande eau et sèche. Dans le cas où la nuance virée paraîtrait d'un ton plus rougeâtre, c'est que le savon était trop alcalin, il faut ramener par un second savonnage en savon absolument neutre à l'index de phénol phtaléine. Si, après le savonnage, le noir paraissait encore légèrement bronzé, c'est que la quantité de savon était insuffisante, que la durée du savonnage était trop courte, ou que la température du bain était trop faible; il faut encore opérer un second savonnage.

Avec les proportions indiquées ci-dessus, on peut obtenir des résultats excellents pour les savonnages des noirs bronzes obtenus même avec les bains doubles à 9 % d'aniline. 1er exemple, noir chargé.

Pour les noirs plus faibles à 7 % et 6 % d'aniline, on peut diminuer sensiblement les proportions de savon à employer pour 100 k. de coton.

Les noirs ainsi obtenus sont très intenses, tirant un peu sur le bleu, les fibres sont souples et douces au toucher sans être grasses. On obtient des noirs un peu plus solides et plus inverdissables lorsqu'on les passe au vaporisage, mais la différence est peu sensible pour le coût de cette opération. Ces noirs devront être séchés à haute température, 80° ou 90° C. si possible, dans une atmosphère oxydante, bien aérée, et ne contenant pas de vapeurs d'oxyde de carbone ou gaz réducteurs quelconques, qui pourraient provoquer toujours un léger verdissage, malgré leur solidité à ce point de vue.

On peut opérer la teinture en noir d'aniline en bain plein, également sur cotons mercerisés. Dans ce cas, comme nous l'avons fait remarquer plus haut au sujet du débouillissage de ces cotons pour noir d'aniline, il faut avoir soin d'éliminer complètement la soude qu'ils peuvent contenir par des lavages à grande eau et passages en acides suivis de lavages finals parfaits. Car un excès léger d'alcali ou d'acide sur ces fibres mal lavées, serait une cause de non-réussite dans les opérations de la teinture.

Pour les cotons mercerisés, il faudra diminuer notablement les proportions du bain de teinture, un noir à 4 % d'aniline rendra le même effet qu'un noir à 6 %. On peut, dans ce cas, ou bien teindre en bain plus long avec les proportions adoptées plus haut, ou teindre en bain de même volume avec les proportions réduites proportionnellement à 4 % d'aniline employée.

Ces noirs, les plus solides que l'on puisse encore produire actuellement, en raison de leur prix relativement faible, ont un inconvénient assez grave dans beaucoup de cas. Ils dégorgent au frottement à sec et maculent ainsi de taches noires les tissus avec lesquels ils sont employés. Mais malgré cet inconvénient, cette teinture restera encore longtemps appliquée, car sa solidité incomparable aux agents employés dans les traitements divers des tissus peut le faire qualifier de noir grand teint quoique, d'une façon absolue, « le grand teint » soit encore hypothétique. Sa solidité aux lessivages, savonnages, agents atmosphériques, lumière solaire, etc., n'est pas encore surpassée.

Seul le défaut cité ci-dessus au point de vue de l'indégorgeabilité au frottement est capital; mais on résout ce problème d'une autre façon par la méthode dite d'oxydation. Les noirs d'aniline d'oxydation étant complètement indégorgeables.

(*A suivre.*)

BLANCHIMENT PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE DES MATIÈRES ORGANIQUES (COTON, LIN, CELLULOSE) (1)

Par M. Aug. SCHMIDT.

Le blanchiment du coton au permanganate de potasse a, comme celui à l'eau oxygénée, l'avantage de ne pas attaquer la fibre comme l'ancien procédé au chlorure de chaux.

La quantité de permanganate à employer est assez minime. 500 gr. de ce sel suffisent pour 100 k. de filés de coton ayant déjà subi le traitement préalable au blanchiment, lessivage, rinçage à l'acide et à l'eau pure.

Voici la façon de procéder :

1° Traitement des filés par la solution acide de permanganate.

On se sert d'une solution de permanganate de potasse ne devant pas contenir plus de 0,003 %, c'est-à-dire 30 millig. de permanganate de potasse par litre d'eau; cette solution doit être convenablement acidifiée par l'addition d'acide sulfurique, le coton est introduit dans des bacs contenant cette solution et travaillé jusqu'à complète décoloration du liquide;

2° Après cette opération, le coton est lavé à grande eau, ce qui élimine une grande partie de l'oxyde de manganèse adhérant à la fibre;

3° Après le lavage, le coton est traité à l'acide sulfureux pour éliminer le précipité de peroxyde de manganèse; on emploie pour cette opération une solution très étendue d'acide sulfureux. On peut préparer cette dernière soit par l'acide sulfureux liquide qu'on trouve aujourd'hui couramment dans le commerce, soit en employant le bisulfite de soude en solution étendue d'eau et convenablement additionnée d'acide sulfurique pour mettre l'acide sulfureux en liberté; la quantité nécessaire d'acide sulfureux est très faible et doit être proportionnée au poids du permanganate employé;

4° Lorsque l'oxyde de manganèse est entièrement dissous, on rince jusqu'à élimination de toute trace de sel de manganèse;

5° Pour terminer, le coton est passé dans un bain léger de carbonate de soude pour éliminer toute trace d'acide.

Le blanchiment peut être fait dans des bacs en bois dont les parois réduiront, il est vrai, au début, une partie du permanganate, mais elles seront bientôt couvertes d'une couche protectrice de bioxyde de manganèse.

La perte de poids du coton au blanchiment est insignifiante.

Le prix de revient de ce mode de blanchiment peut être calculé d'après les données suivantes; il faut pour 100 k. de fil de coton sec :

500 gr. permanganate de potasse.
400 — acide sulfurique à 60° B.
660 — bisulfite de soude à 38° B.

La méthode de blanchiment du lin par l'exposition sur le pré est aujourd'hui presque entièrement remplacée par les procédés au chlorure de chaux; mais on en connaît les effets désastreux sur la durée des tissus.

Pour parer aux inconvénients du blanchiment au chlore, on a fait des essais pour lui substituer le permanganate de potasse dont l'emploi, tout en permettant de mener les opérations plus rapidement, n'a aucune action destructive sur la fibre.

Le procédé que nous décrivons étant basé sur l'emploi exclusif du permanganate de potasse, donne les quantités maxima à employer; elles pourront être réduites proportionnellement par l'application du procédé mixte de blanchiment sur le pré et au permanganate.

Pour éliminer les produits pectiques, le fil de lin est soumis à une série de bains alcalins : solution de carbonate de soude à 5 % du poids du fil qu'on fait alterner avec les bains de blanchiment au permanganate de potasse (1 % du poids du fil).

Les opérations se font dans l'ordre suivant :

1. Lessivage au bain alcalin (5 % de carbonate de soude) suivi d'un rinçage.

(1) *Mon. scient.*, 1902, p. 219.

2. Lessivage au bain alcalin (5 % de carbonate de soude) suivi d'un rinçage.
3. Blanchiment avec 1 % de permanganate; rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
4. Lessivage au bain alcalin, 2 1/2 % de carbonate de soude; rinçage.
5. Blanchiment au permanganate, rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
6. Lessivage avec 2 1/2 % carbonate de soude; rinçage.
7. Blanchiment au permanganate, rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
8. Lessivage et rinçage avec 2 1/2 % carbonate de soude; rinçage.
9. Blanchiment au permanganate; rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
10. Lessivage avec 2 % de carbonate de soude; rinçage.
11. Blanchiment au permanganate; rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.
12. Lessivage avec 2 % de carbonate de soude et rinçage.
13-15. — Trois opérations successives de blanchiment au permanganate; rinçage, traitement à l'acide sulfureux; rinçage.

En suivant les indications ci-dessus on obtient du fil de lin d'une blancheur irréprochable.

Les opérations du blanchiment du fil se font dans des bacs en bois, la concentration des bains à employer ne doit pas dépasser 10 gr. de permanganate par hectolitre d'eau, cette solution doit être légèrement acidifiée avec l'acide sulfurique.

La solution d'acide sulfureux destinée à éliminer le peroxyde de manganèse qui se dépose sur le fil de lin doit être très étendue; on peut la préparer avec l'acide sulfureux liquide ou avec le bisulfite de soude, ce dernier doit être préalablement traité par la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la mise en liberté de l'acide sulfureux.

Par le procédé de blanchiment que nous venons de décrire, le fil de lin perd en chiffres ronds 20 % de son poids.

Le prix de revient pour les matières à employer peut être calculé d'après les données suivantes :

Pour 100 k. de fil de lin séché à l'air libre il faut au maximum :

9 k. permanganate de potasse.
7,200 — acide sulfurique à 60° B.
11,200 — bisulfite de soude à 38° B.

Par l'emploi d'un procédé mixte, comportant le blanchiment alternatif sur le pré et au permanganate de potasse, tel qu'on devrait l'appliquer dans la pratique, les quantités de matières à employer seraient naturellement réduites de beaucoup, surtout pour le permanganate.

En traitant la cellulose brute par le permanganate de potasse en solution très étendue et acidifiée à l'acide sulfurique ou à l'acide chlorhydrique, on obtient un produit d'une grande blancheur et supérieur en qualité à celui blanchi au chlore; le procédé s'applique aussi bien à la cellulose obtenue par le procédé à la soude qu'à celle obtenue par le procédé au bisulfite. On obtient le maximum de décoloration en ajoutant la solution étendue de permanganate jusqu'à cessation de réduction de ce sel, on détruit ainsi par oxydation toutes les matières incrustantes sans que la fibre subisse la moindre altération.

La consommation de permanganate est très variable selon la nature et la provenance de la cellulose, elle peut être de 1 1/2 % à 14 % du poids de la cellulose séchée à une température de 100° c'est-à-dire entièrement privée d'eau. Il est évident que ce procédé de blanchiment n'est d'un emploi avantageux que lorsqu'il s'agit de cellulose n'exigeant qu'une faible proportion de permanganate. Les fabricants désireux d'appliquer ce mode de blanchiment auront donc intérêt à modifier leurs procédés de production de cellulose brute pour l'obtention de pâtes faciles à blanchir.

Les opérations du blanchiment devront être conduites d'après les indications suivantes :

Première opération. — Traitement de la cellulose par la solution de permanganate de potasse acidifiée ;

On divise la cellulose dans de l'eau (25 à 30 parties d'eau pour 1 partie de cellulose sèche).

On aura déterminé par un petit essai préalable la proportion exacte de permanganate à employer.

On introduit dans la masse de cellulose, en la brassant vigoureusement, la quantité voulue de permanganate en solution à la concentration de 100 gr. par hectolitre d'eau; cette solution doit être acidifiée à raison de 60 parties d'acide sulfurique à 60° B. ou de 900 parties d'acide chlorhydrique à 20° B. pour 100 parties de permanganate de potasse. D'après nos essais, l'acide sulfurique donne de meilleurs résultats.

Le traitement par la solution acide de permanganate se fait à froid; la façon de procéder la plus rationnelle consiste à faire les additions de la solution par petites portions, en attendant chaque fois que la réduction soit complète avant une nouvelle addition, ce qui est facile à constater par la disparition de la coloration violette.

Deuxième opération. — Lavage à froid de la cellulose par de l'eau souvent renouvelée.

Si l'on tient à obtenir une cellulose particulièrement blanche, ce lavage doit se faire avec une eau additionnée de carbonate de soude dans la proportion de 1/10 %.

Troisième opération. — Traitement de la cellulose teinte en brun par la précipitation du peroxyde de manganèse, dans un bain très étendu d'acide sulfureux.

La quantité d'acide sulfureux à employer est très minime et doit être déterminée par un essai préalable pour chaque cas spécial. L'acide sulfureux est d'un usage courant dans les fabriques de cellulose mais, dans le cas, où l'on en manquerait, on peut se servir de bisulfite de soude à 38° convenablement étendu d'eau et additionné d'acide sulfurique à 60° dans la proportion de 33 parties pour 100 de bisulfite.

Quatrième opération. — Lavage à grande eau jusqu'à complète disparition de toute trace de manganèse.

Il est à remarquer que la cellulose destinée à être blanchie au permanganate devra au préalable être lavée très soigneusement, de façon à en éliminer toutes les matières solubles pouvant exercer une action réductrice sur le permanganate, afin d'éviter une consommation inutile de ce sel.

La cellulose pure n'étant pas attaquée par les solutions étendues de permanganate, on peut procéder aux opérations du blanchiment dans des récipients en bois; il s'y produira, il est vrai, dans les premières opérations une réduction partielle des bains de permanganate, mais cette action réductrice cessera dès que la surface du bois sera complètement oxydée.

Les opérations du blanchiment font perdre à la cellulose brute de 4 à 10 % de son poids primitif.

Pour le calcul du prix de revient de ce mode de blanchiment, nous prendrons comme exemple une cellulose exigeant une quantité de 2 % de son poids (étant sèche) de permanganate.

Permanganate.....	2 k.
Acide sulfurique 60° B.....	1,200 —
Bisulfite de soude à 38° B....	2,400 —
Acide sulfurique 60° B.....	0,800 —
Carbonate de soude.....	0,500 —

SOLIDITÉ A LA LUMIÈRE DES CUIRS TEINTS AVEC LES COULEURS DERIVÉES DU GOUDRON (1)

Par M. Chas. LAMB.

Avec la permission de la *Royal Botanic Society*, l'auteur a exposé dans une serre de Regent's Park, à Londres, 1 500 échantillons de cuir tannés au sumac et teints avec des colorants du goudron fournis par les principaux fabricants allemands, suisses, français et anglais. Ces échantillons étaient placés sur des planches horizontalement, la moitié étant protégée contre l'action de la lumière. Pour comparer les résultats, on a teint six grands échantillons de cuir avec des couleurs (A, B, C, D, E, F, pas très solides à la lumière et l'on a découpé dans chaque morceau six petits échantillons qu'on a exposé à côté des 1 500. Au bout de 9 jours d'un soleil brillant, la couleur de l'échantillon D par exemple est juste fanée. Les 1 500 échantillons sont alors examinés et on note ceux qui ont passé pendant cette première période.

On expose ensuite un second morceau de D avec les 1 500. Les conditions atmosphériques n'étant pas aussi favorables que précédemment, la période pour faire passer la couleur de D a été de un mois. On note de nouveau ceux des 1 500 échantillons qui sont fanés. Et on a continué les observations pendant 10 périodes s'étendant sur 13 mois. A la fin, toutes les couleurs ont disparu.

On a exposé aussi des morceaux de cuir tanné, des mêmes peaux, sans être teints et on a tenu compte dans les résultats de la couleur un peu plus foncée que présentent ces échantillons après 13 mois.

Les couleurs acides ont été teintes avec de l'ac. sulfurique. Avant la teinture des couleurs basiques l'excès de tannin a été fixé dans un bain d'émétique et de sel.

On observe de nombreux changements de couleur. En particulier dans la deuxième et troisième période beaucoup de bleus (bleu turquoise, bleu patenté nouveau, etc.), virent au violet ou au vert. Quelques verts (vert solide, vert acide solide, vert émeraude, etc.) deviennent gris-ardoise. D'autres verts (vert malachite) se changent en violets, et quelques violets en marrons.

De même les cuirs teints en brun, — les colorants semblent formés de mélanges de brun rougeâtres et de jaune nuancés par de petites quantités de vert, de bleu ou de violet, — devenaient verts, bleus ou violets; c'est-à-dire la couleur employée pour le nuançage.

Première période.

14 juillet au 23 juillet 1900. — Nombre de jours : 9.

Curcumeine S.	Methyl Éosine.
Éosine OO; YS; BS et A.	Vert naphtol B.
Érythrosine.	Phloxine BT N.

Deuxième période.

14 juillet au 14 août. — Nombre de jours : 31.

Benzoflavine.	Vert solide cryst. O.
Chrysoïdine RE; AG; O; J.	Jaune naphtol S.
Citronine A.	Orangé L.
Vert émeraude.	Brun titan R.
Vert acide solide BN.	Vésuvine.
Vert solide ext.	Vésuvine B.
Vert impérial G1, G2, G3.	Rose Bengale.
Vert malachite.	Rhéonine N.
Vert brillant.	Rouge russe G; 2 G; R.
Vert de Chine.	Bleu turquoise G; BB.
Vert russe BB; G; Y.	Bleu d'outremer.
Vert solide B.	Violet methyle 2.
Vert solide cryst.	Violet acide 6B; RS; 2 B.

Troisième période.

14 juillet à 21 septembre. — Nombre de jours : 63.

Jaune acide.	Cerise A.
Auramine 2.	Ecarlate acridine R, 3 R.
Auramine O; G.	Substitut d'orseille N.
Jaune crumpsall RFP; YYP.	Bordeaux B.
Jaune naphtol.	Fuchsine acide solide B.
Jaune Philadelphie G; OR.	Lavallière 1; 2.
Jaune turmerie.	Vert acide 3B.
Thioflavine T.	Vert diamant B.
Corvoline G.	Vert ethyle.
Cannella PW; L; OF; NW; Y; P.	Vert éboli G.
Chrysoïdine G; R; Y; YY; cryst;	Vert lumière N.
	Vert méthyle.
	Vert neptune S.
Brun Bismarck F; M; O; R; GG; FW; PS; NYY.	Violet acide solide 4B
	Violet formyle 8 4B.
Brun Philadelphie.	Bleu alcalin 6B; 6R.
Vésuvine cone.	Bleu coton R.
Phosphine 1; 2; 3; 4; B. ext.; 3 RB; N; 3R; NA; GA.	Bleu diamant 3R.
	Bleu acide solide B.
	Bleu lazuline R.

Quatrième période.

14 juillet au 15 novembre. — Nombre de jours : 124.

Jaune d'aniline 2.	Brun solide 3B.
Jaune Cuba.	Rouge acridine B; 2B; 2R.
Corvoline B.	Ecarlate atlas I.
Chrysophenine G.	Azo cochenille.
Jaune d'or.	Bordeaux Y; extra.
Jaune Indien T; G.	Cerise N; D2.
Jaune solide B.	Cardinal 4B.
Jaune résorcine.	Cramoisi N.
Nankin.	Dahlia.
Xanthine crist G; 3GO.	Rubine.
Phosphine E; L; G; R; 2A; EE; WA.	Incarnat M
	Magenta diamant.
Phosphine brevetée GG.	Grenadine G.
Chrysoïdine extr.	Magenta WB; RF; WBG.
Brun Bismarck Y; V ext.; 3G R.; 2B; YS.	Écarlate magenta B. G.
	Marron.
Nouveau brun or AI.	Fuchsine nouvelle O.
Orange GG.	Pyronine G.
Brun acide R; B.	Rouge russe B; R; GG; GR.

(1) *J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, p. 156-158.

Rosaniline cryst.
Ecarlate R ; G.
Vert acide ext. ; BB ext. ; GG ext. ; 225 ; O ; conc.
Vert Guinée B ; G.
Vert méthyle YS.
Vert solide CE.
Violet acide BN, 3BN ; FS.
Violet azo-acide B ; R extr.
Violet méthyle 4R ; C ; 6B ; R ; 3R ; 3 B ; 2R ; B ext. ; BB ; BO.
Violet neutre.
Violet cryst. O.
Bleu acide, nuance verte.
Bleu solide crésyl 2B.
Bleu marine solide A ; BM.
Bleu indigo L ; N.
Bleu méthyl.
Bleu marine.
Bleu breveté nouveau GA.
Bleu naphtol G.
Bleu nouveau B.
Bleu métamine nouveau.
Bleu pur crist.
Bleu soluble B ; R ; GS.
Bleu noir naphtol N.
Noir Victoria nouveau.
Noir naphtylamine R.
Noir Philadelphie B.

Cinquième période.

14 juillet au 20 janvier. — Nombre de jours : 190.

Jaune azo R, 3R.
Flavine azo J, 032.
Jaune phosphine R.
Phosphine acide J, O.
Phosphine azo.
Auramine conc.
Homophosphine G.
Phosphine nouvelle.
Phosphine brevetée 3R.
Brun acide L.
Brun acide azo.
Brun d'anthracène acide G.
Brun acide D ; Y ; RR.
Brun Bismarck acide.
Brun bronze acide.
Brun solide G, N.
Brun or Y.
Brun naphtylamine.
Brun naphtol.
Orangé d'acridine No.
Orangé atlas YS ; RS.
Orangé carmosine A.
Orangé or.
Orangé S ; 2 ; 2B ; P ; G ; GT ; N ; ext. ; ext. conc ; A.
Marron acide.
Azorubine S.
Azofuchsine GW ext.
Azocramoisi L.
Amaranthe.
Écarlate brill. B ; Y ; YY ; 4RB.
Cardinal I ; 3B.
Écarlate crocéine R ; B ; RR.
Ponceau double 2R ; 4R.
Rouge solide A ; ext. ; PR ext.
Ponceau Y ; 2R ; 3R ext. ; 4GB.
Rhodamine 6BN.
Écarlate B ; Y ; 3R ; BB ; GI.
Safranine ext. ; G ext.
Vert acide 4B.
Vert capri 2G.
Violet acide R.
Violet solide BS.
Mandarin G ext.
Bleu capri GO.
Bleu cotou OO.
Bleu éclipse.
Ercoglaue ne.
Bleu marine solide RM.
Bleu solide O ; Et.
Bleu Fram G.
Bleu méthyle.
Bleu pur P.
Bleu solide G.
Bleu à l'eau 3B.
Bleu nouveau R.
Induline B.
Nigrosine W ; R ; GO.
Noir naphtylamine 4B ; 6B.
Noir Victoria G.

Sixième période.

14 juillet au 12 avril. — Nombre de jours : 272.

Curcumeine ext.
Phosphine nouvelle pure.
Brun noix foncé.
Brun solide O.
Écarlate de cochenille PS.
Azo Bordeaux.
Azofuchsine.
Écarlate atlas G.
Bordeaux 3R.
Rouge Burmese.
Crocéine brill. MOO.
Vert acide 5,677.
Violet acide 3BA.
Bleu méthylène.
Bleu patenté nouveau 4B.
Écarlate de crocéine B ; 6R ; PS.
Rouge solide KG ; 21, 528.
Rouge Foulon R.
Bordeaux nouveau L.
Ponceau 10RB ; 4R ; BO ; 4RB ; 6RB.
Safranine 2 ; AG extra.
Écarlate 4R.
Hoeline BS (?).
Ponceau pour laine 4R.
Induline A ; L.
Nigrosine LT ; JB.
Noir Victoria.

Septième période.

14 juillet au 4 mai. — Nombre de jours : 294.

Jaune azo PS.
Azoflavine.
Jaune Cuba.
Jaune Indien R.
Phosphine subst.
Jaune quinoléine.
Turmerie subst.
Tartrazine.
Jaune solide G.
Flavinduline 2.
Brun résorcine.
Fuchsine acide O.
AzoBordeaux.
Rouge oreille A.
Azo cramoisi S.
Bordeaux B ext. ; BL.
Crocéine brill. 3B ; 8B ; 7B.
Rouge Bordeaux B.
Crocéine AZ.
Rouge Foulon solide B.
Écarlate solide B.
Orseillieu.
Rhodamine B.
Safranine T ; 1 ext.
Écarlate safranine B.
Écarlate EC.
Rouge méthylène G.
Bleu coton 2.
Bleu méthylène 2R.
Bleu solide R.
Bleu à l'eau R ; 3R ; BB ; PP ; BTR.
Induline NW.
Noir phénol SS.
Noir Victoria B.

Huitième période.

Du 14 juillet au 1er juin. — Nombre de jours : 322.

Brun acide V.
Azo-fuchsine S.
Azo-fuchsine acide B.
Bordeaux S.
Safranine brill. G ; O.
Rouge solide S.
Écarlate impérial.
Ponceau ORB.
Rhodamine B ext.
Écarlate B ext.
Rouge rhoduline brill.
Violamine R.
Chromotrope 2R ; 6B.
Bleu bavarois DB.
Bleu coton 6B ; L.
Bleu crésyl 2BS.
Bleu solide R.
Bleu méthylène nouveau N ; GG.
Bleu suisse R.
Bleu à l'eau 4B.
Induline R.
Nigrosine B.
Victoria bleu noir.

Neuvième et dixième période.

Du 14 juin 1900 au 15 août 1901.
Nombre de jours : 397.

Violamine.
Violet acide 4R.
Bleu solide 5B.
Nigrosine WG.

On pourra remarquer que beaucoup de couleurs d'aniline qui sont assez solides sur la laine comme l'a montré le professeur Hummel ne sont pas nécessairement solides sur le cuir. Sur la laine, certaines matières colorantes basiques sont fugaces ; sur le cuir elles sont en général solides.

L'auteur continue ses expériences pour déterminer l'effet des mélanges de couleurs, et de la substitution dans la teinture de l'ac. sulfurique par les ac. acétique, lactique ; le bisulfate de sodium ou de potassium, l'alun, etc., ainsi que l'action des différents apprêts.

Dans la *discussion*, M. Seidler répond à M. Gate que l'application du noir-diamant à la teinture du cuir est jusqu'ici restée sans succès.

NOUVELLES COULEURS

Benzo rose solide 2BL (*Boyer*).

(*Éch. nos 35 et 36*).

Cette nouvelle couleur substantive teint le coton comme d'habitude sur bain de sulfate et de carbonate de soude ; le savon suffit pour les nuances tendres ; les bains s'épuisent facilement. Les nuances sont excessivement solides à la lumière, mais elles laissent à désirer comme résistance au lavage. L'emploi de cette couleur est donc indiqué pour les

tissus dont la teinte doit résister à la lumière, et qui ne sont pas soumis au lavage : ameublement, par exemple.

Avec les tissus soie et coton, la soie reste absolument intacte (éch. n° 36).

En impression le benzo rose permet d'obtenir des nuances rose tendre très solides à la lumière. Le sel d'étain et les oxydants rongent la couleur en jaune, et la poudre de zinc en blanc.

Bleus diphène B et R base G (*Actiengesell Berlin*).

(*Éch. n° 37*).

Ce sont les bleus diphène B et R déjà connus sous une forme plus appropriée pour la teinture et l'impression.

Pour l'impression, on dissout la couleur (25 gr.) à chaud, dans 60 gr. d'eau et un mélange d'acétine (50 gr.), d'acide lactique (25 gr.) et d'acide acétique à 6° B. (80 gr.); on mélange avec l'épaississant; laisse refroidir et ajoute du tannin acétique (80 gr. tannin et 80 gr. d'acide à 6° B.).

L'épaississant est à l'amidon et à l'adragante avec de l'acide acétique et un peu d'huile de ricin.

Après l'impression on sèche, vaporise 1 h. à 1/2 et 3/4 atmosphère, passe en émétique et craie, lave, savonne et lave.

Impression des couleurs soufrées.

(*Éch. n°s 38, 39 et 40*).

Nous avons indiqué (*R. G. M. C.*, 1902, n° 62, p. 43) un procédé pour l'emploi de ces couleurs en impression; c'est de nickeler les rouleaux des machines.

La *Manufacture Lyonnaise* propose un autre moyen pour arriver au même résultat : c'est l'addition, à la pâte d'impression, de bisulfite de soude en ayant soin de ne pas dépasser à la cuisson une température de 70° C.; les couleurs ainsi obtenues se conservent très bien sans s'altérer.

La maison en question recommande l'application de ce procédé à ses couleurs immédiates; les *noirs NR* et *NB*; les *bruns G*, *B* et le *bleu direct B* sont particulièrement propres à ce genre d'impression. Voici les recettes indiquées :

	Noir.	Brun.	Bleu.
Colorant.....	180	100	70
Eau.....	135	180	200
Bisulfite à 38° B.	135 c. c.	210 c. c.	30 c. c.
Soude à 40° B..	240 c. c.	240 c. c.	210 c. c.
Dextrine.....	»	»	200
Sol. gomm. 2/1.	»	»	270
Épaississant....	310	330	»

Épaississant. — On fait bouillir ensemble 4000 gr. britishgum, 4000 gr. solution de gomme 2/1, 2500 gr. d'eau et 1000 gr. d'huile pour rouge turc.

Pour les noirs, on chauffe, à 60-70° C., le colorant, le bisulfite et l'eau, et après refroidissement on mêle à l'épaississant et la soude. On dissout les bains dans l'eau additionnée de 30 c. c. de soude, à prélever sur les 240. Puis on met le bisulfite à 60-70° C. et opère ensuite comme ci-dessus.

La couleur bleue, après mélange complet, demande encore un chauffage de quelques minutes, jusqu'à ce qu'une tate ait un aspect jaunâtre.

L'impression terminée, on vaporise 1/2 à 3/4 heure à 1/2 atmosphère, avec de la vapeur sèche. Les couleurs noires demandent en outre à être chromatées avec bichromate en solution acide avec : bichromate 1 gr. par litre, alcool de chrome 1 gr. 5, ac. chlorhydrique 3 c. c. dans 30 c. c. d'eau.

Les bleus sont savonnés après vaporisage. On peut les réserver en imprimant la composition suivante :

Gomme 1/1 : 450 gr ; pâte d'oxydizine 1/1 : 250 gr.; sulfate de zinc : 300 gr. Le tissu ainsi imprimé est foulardé avec la couleur bleue et traite comme ci-dessus.

Bleu d'alizarine ASR en pâte (*Badische*).

Destiné à la teinture de la laine en bourre et peignée, ce colorant fournit après chromatage des nuances bleu vert très solides à la lumière. La résistance au foulon est bonne, les blancs restent intacts; la solidité au carbonisage, au décatissage et à l'acide, est également bonne. Sur la bourre et le peigne, l'unisson est satisfaisant, il est moins bon sur le fil et mauvais sur la pièce.

En nuances directes, on teint sur bain de sulfate de soude et acide, ou sur mordant de chrome; le ton obtenu est vert bleu virant au vert à la lumière artificielle. Mais le bleu d'alizarine ASR est surtout destiné à l'obtention des nuances modes.

Paraphosphines G et R (*Cassella et Manuf. lyon.*).

Destinées aux mêmes emplois que les phosphines pour la teinture du cuir, ces couleurs auraient sur elles l'avantage d'un prix plus bas. Le mode d'emploi est le même que celui des colorants basiques.

Noirs pour cuir TB et TG (*Cassella et Manuf. lyon.*).

Les avantages de ces noirs sont qu'ils n'exigent pas de mordançage ni de traitement ultérieur des nuances obtenues, d'où simplicité du travail.

Ces colorants s'appliquent en général à tous les les cuirs, sauf les cuirs au chrome qui demandent au préalable un piétage soit avec un colorant acide, soit avec le *Noir pour cuir au chrome C* de la même nuance.

Les procédés de teinture avec les *Noirs pour cuir TB* ou *TG* sont les mêmes que pour les autres colorants basiques, soit au tourniquet ou au turbulent. Quand l'une des faces du cuir doit être réservée, on applique le colorant à la brosse; deux couches suffisent. Le colorant est dissous dans la moitié de son poids d'acide acétique à 30 %, et additionné de 100 fois son poids d'eau; on l'applique à une température de 50 à 60° C.

Noir Saint-Denis B (*Soc. Mat. color. Saint-Denis*).

Le noir Saint-Denis B s'emploie comme le noir autogène (Voy. p. 40), mais il est nécessaire de le tiver soit au bichromate, soit au sulfate de cuivre et au sel marin, à une température de 60 à 70° C. Le noir Saint-Denis craint l'humidité et doit se conserver en vases bien clos. En nuances claires, il est plus bleuâtre que le noir autogène.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 12 mars 1902.*

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, F. Binder.

H. Bourry, J. Dépierre, Cam. Favre, G. Forel, H. Grosheintz, R. Hæffely, Eug. Jaquet, E. Nœlting, Cam. Schœn, Gust. Schœn, E. Steiner, Th. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, E. Trautmann, Ch. Vaucher, F. Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, E. Wild, Jos. Zubelen, F. Oswald: total : vingt-trois membres.

MM. Bernthsen et Reinking, de la Badische Anilin und Soda-Fabrik, assistent à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Enlevage à l'aluminium en poudre sur rouge de paranitraniline. — M. Alt adresse au comité la lettre suivante :

« Dans la séance de la Société industrielle de Mulhouse du 18 décembre 1901 (Bulletin 13, p. 4 et 5), M. Albert Scheurer réclame, en faveur de M. G. van Caulaert, la priorité sur l'application de l'aluminium comme rongeant de tissus teints, procédé d'enlevage breveté par la maison Kalle et Cie (D. P. 121338). A cette occasion, il a été dit que ce procédé n'aurait pas dû être breveté, étant identique à un autre qui est pratiqué dans toutes les fabriques avec une modification ne touchant pas au principe de la réaction ; qu'il ne s'agissait pas de remplacer la poudre de zinc par un autre métal agissant de la même manière.

« Les travaux relatifs à ce procédé ayant été faits par moi, je me permets de répondre à cette réclamation : Dans le cas présent, l'aluminium n'agit pas comme la poudre de zinc ; pendant que celle-ci développe son action en combinaison avec le bisulfite de *soude*, l'aluminium et le bisulfite de *soude* ne donnent pas de résultats satisfaisants, surtout lorsqu'il s'agit de colorants qui ne se rongent pas très facilement.

« Si, par contre, on emploie l'aluminium et le bisulfite de *potasse*, ces produits n'agissent pas l'un sur l'autre pendant la préparation de la couleur, mais ils développent une très forte action au vaporisage, qui permet même de ronger le rouge de *p.*-nitraniline en blanc. Voilà en quoi consiste la valeur du procédé. Le rouge de *p.*-nitraniline ne peut être rongé au sel d'étain qu'aux dépens du tissu ; la poudre de zinc n'a pas été employée à ce sujet pour les raisons universellement connues, tandis que l'aluminium et le bisulfite de potasse donnent des enlevages blancs sur rouge de *p.*-nitraniline d'après le procédé breveté. Le point essentiel se trouve précisément dans l'emploi du bisulfite *de potasse*, d'autant plus qu'il permet d'employer de très petites quantités d'aluminium. Même pour le rouge de *p.*-nitralinine, qui est si résistant, il ne faut pas le tiers de la quantité d'aluminium, que M. van Caulaert a employé en combinaison avec le bisulfite de soude pour des colorants se rongeant facilement. Par ce fait, le rongeant à l'aluminium peut concourir, quant au prix, avec celui au sel d'étain, tout en présentant l'avantage de ne pas attaquer le tissu.

« Pour bien mettre en évidence cet effet, qui ne résulte pas d'une simple substitution d'un métal à un autre, j'ajoute des échantillons comparatifs de *p.*-nitraniline rongés :

1° A l'aluminium et bisulfite de soude,
2° A l'aluminium et bisulfite de potasse (1).

« Par la prise de ce brevet, la maison Kalle et Cie n'a fait que ce que font les autres fabriques de matières colorantes quand elles font des inventions sur l'application des colorants.

« Dr Hermann Alt. »

(1) Inutile de dire que des quantités équivalentes ont été prises de bisulfite de soude et de potasse.

M. Albert Scheurer ne nie pas l'action différente que peuvent exercer, dans un enlevage, l'aluminium et le zinc, ou le bisulfite de potasse et le bisulfite de soude. Il ne conteste ni le mérite ni l'efficacité du moyen préconisé par M. Alt. La question est plus haute et touche au principe même de la conception que l'on peut se faire de la matière brevetable. A son point de vue, il n'y a pas, dans le procédé de M. Alt, de principe réellement nouveau, mais seulement un perfectionnement comme on en constate beaucoup dans les fabriques d'indienne et qui sont de nature à créer, dans la fabrication d'un article, une supériorité d'étiquette. Le moment n'est pas venu de discuter à fond cette question, on ne saurait le faire utilement en passant, et les conclusions d'une telle étude demanderaient une place que les procès-verbaux du comité de chimie ne pourraient lui offrir. Ce qu'on peut dire, c'est qu'en matière de brevets il existe entre notre point de vue et celui auquel se placent les membres du Patentamt des divergences qu'un examen approfondi arrivera peut-être un jour à atténuer, sinon à éclaircir. Le secrétaire insiste sur l'absence de caractère personnel qu'il tient à conserver à sa réclamation, et sur la nature de ses intentions qui n'ont pas été de porter atteinte au mérite incontestable de la nouvelle recette établie par M. Alt, bien qu'il la classe dans la catégorie des tours de main et des recettes pouvant n'être pas dénués de valeur commerciale.

Exposition de 1900. — Rapport de M. Maurice Prud'homme, membre du jury de la classe 78. Matériel et procédés du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des diverses matières textiles. — Le secrétaire présente au comité l'exemplaire de ce rapport, offert à la Société par son auteur.

Cette brochure condense, en moins de 200 pages, les progrès les plus essentiels accomplis dans les différentes branches de ces industries. Elle fait suite au rapport que M. Jules Persoz fit sur la même matière après l'Exposition de 1889. On ne saurait trop se louer du choix fait en ces deux occasions de la personnalité chargée d'une mission qui exige à la fois autant de savoir que de méthode et de discernement. On retrouvera, dans ce court résumé des progrès accomplis dans les dix dernières années du XIXe siècle, le caractère saisissant des lignes directrices qui ont présidé aux travaux des chercheurs, et l'on peut féliciter l'auteur d'avoir réuni, en aussi peu de pages, le bilan si varié et si complexe de la courte mais fructueuse période que nous venons de traverser.

L'importance du rapport de M. Prud'homme nous autorise à en indiquer les divisions générales :

I. *Fibres textiles.* — Mercerisage du coton
Crépage de la laine, épaillage, viscose.
II. *Blanchiment des différentes fibres.*
III. *Impression et teinture du coton.*
IV. *Teinture de la laine.*
V. *Teinture et impression de la soie.*
VI. *Teinture des fils de laine et soie.*
VII. *Apprêts, rames, etc.*
VIII. *Gravure.*
IX. Dessins.
X. Ouvrages techniques.
XI. Teinture des chiffons.

Il est regrettable que ce remarquable travail, terminé depuis plus d'un an, n'ait paru que dans les premiers jours du mois de février 1902, alors qu'il a été remis à l'administration le 23 février 1901.

Étude sur le rouge turc par l'ancien procédé. — M. Félix Driessen adresse à la Société un mémoire fort intéressant et qui jette sur la théorie du rouge turc un jour nouveau.

L'auteur, qui concourt pour l'ancien prix N° 1 de notre programme, met en lumière les points suivants, établis par des expériences fort ingénieuses et des recherches faites dans les pays d'origine du rouge turc :

1° La préparation du tissu en huile amène sur la fibre une double oxydation : celle du corps gras et celle du coton.

2° Le corps gras et, dans une plus faible mesure, l'oxycellulose formée pendant l'oxydation des tissus huilés constituent un mordant des plus énergiques pour les sels d'alumine : l'alun ordinaire suffit comme bain de mordançage. Ce fait permet d'expliquer comment le procédé hindou réussit sans avoir recours aux sels basiques d'alumine.

3° La production du rouge turc sans le concours des sels d'alumine, procédé employé de tout temps en Asie, était une énigme. L'auteur a eu la bonne fortune de constater la présence de sels d'alumine (tartrate ou sulfate) dans les feuilles, ou autres parties de certaines plantes dont on fait toujours usage dans le procédé soi-disant sans *alumine*.

4° Le corps gras qui se forme et constitue la « graisse de rouge turc » a été isolé par l'auteur d'une façon nouvelle, mais sa nature chimique reste à déterminer.

Le comité renvoie l'examen de cet important mémoire à M. de Niederhäusern.

Bleu de molybdène sur laine. — Concours aux prix, rubrique : *Ad augusta per augusta.* — L'auteur joint à sa note des échantillons de ces teintures.

L'examen de leur résistance sous l'action de la chaleur et des variations de l'atmosphère ne sera pas sans intérêt.

Le comité charge M. Cam. Favre de l'examen de cette demande de prix.

Sur la chromaline. — M. Alf. Abt attire l'attention du comité sur un nouveau mordant de chrome : la chromaline.

Ce mordant est constitué par une combinaison de chrome avec des corps organiques d'affinité faible. L'addition de l'eau et une élévation de température suffisent à la précipitation de l'oxyde de chrome.

Cette instabilité particulière du mordant le rendrait apte à entrer plus aisément en combinaison avec certaines matières colorantes et permettrait, sur laine, l'application de couleurs que les anciens mordants n'étaient pas à même de fixer complètement.

L'examen de ce travail est confié à M. Trimbach.

Lettre de M. Steiner sur la filature de la viscose dans le laboratoire de M. Bardy. — Cette lettre renferme la relation d'une visite intéressante faite dans le laboratoire de M. Bardy. Les faits essentiels relatés par M. Steiner ayant été divulgués par la publication des brevets de M. Bardy, le comité décide le dépôt de cette communication aux archives de la Société.

Congrès international de chimie appliquée. Turin, 1902. — La Société industrielle est invitée à prendre part au Congrès qui se réunira à Turin au mois de septembre, à l'occasion d'une Exposition internationale des arts décoratifs modernes. L'adhésion de la Société est demandée avant le 30 avril.

Une réduction de tarif permettra aux congressistes d'alléger leurs frais de voyage.

Le comité de chimie très désireux de se faire représenter aux séances du Congrès de Turin, espère trouver un ou plusieurs de ses membres auxquels il pourra confier cette mission.

Bleu d'indanthrène. — M. Paul Jeanmaire adresse au comité la lettre suivante sur certaines propriétés de ce colorant, très intéressante au point de vue de la fabrication :

Note sur le bleu indanthrène (1).

Dans les pays où l'on a encore la détestable habitude de blanchir le linge de ménage à l'eau de Javelle, le peu de solidité au chlore de l'indanthrène pourrait être un obstacle à l'emploi de ce produit, si extraordinairement résistant à la lumière et aux lessives.

En fait, ce défaut est plutôt apparent, puisque cette modification de nuance par le chlore, et les oxydants en général, n'est pas une destruction, comme pour les autres colorants, mais un simple virage (analogue au verdissage du noir d'aniline par les acides). Car la couleur revient dans toute sa pureté sous l'influence des moindres réductions ; il suffit même de passer les tissus pendant quelques minutes, dans un bain bouillant légèrement alcalin, pour ramener au bleu indigo la nuance olivâtre contractée par le chlorage.

Mais, quoi qu'il en soit, l'inconvénient n'en est pas moins sérieux. Or, on peut l'atténuer, dans une très large mesure, par un vaporisage (d'une heure et demie à deux heures) des couleurs fixées et dégommées comme d'habitude. J'ajouterai que le vaporisage a une action plus marquée si l'on opère sur des tissus légèrement alcalins.

Le traitement de l'indanthrène serait donc le suivant :

Impression du bleu épaissi avec addition de réducteurs (sels de protoxydes de fer ou d'étain).

Passage en soude caustique de 18 à 20° B., à 70° ou 80° C. (additionnée d'un peu d'oxyde manganique, pour conserver la pureté des blancs).

Passage subséquent dans une cuve à roulettes, en bain acidulé.

Lavage, dégommage en soude caustique ou sel de soude, à raison de 1 2 à 1 gr. par litre à 60° C.

Essorer, sécher, vaporiser 1 heure 1 2 à 2 heures.

Les échantillons qui accompagnent cette note sont très probants. Celui qui a subi l'action du chlorage au tambour avec de l'hypochlorite de chaux liquide à la dose de 1 40 est franchement viré au vert. Le même échantillon vaporisé 2 heures est intégralement ramené à son état primitif.

Fabrication du papier sensibilisé. — Demande de prix de MM. Ch. Schmitt et Cie, à Mulhouse. — M. Alphonse Wehrlin donne lecture du rapport qu'il a fait en collaboration avec MM. Ernest Zuber et Clément, sur la demande de prix de MM. Ch. Schmitt et Cie, et qui conclut à l'attribution d'une médaille d'argent aux créateurs de l'industrie du papier sensibilisé, reconnue comme nouvelle dans la contrée.

(1) Voy. *B. C. M. C.*, février 1902, p. 38.

Le comité s'associe aux conclusions du rapport et en vote l'impression au Bulletin.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

Avis important.

Le secrétaire du comité prie instamment les membres qui ont des travaux ou des rapports à présenter au comité de bien vouloir les faire parvenir à la Société industrielle, autant que possible, quelques jours avant la séance. Cette manière de faire permettra la rédaction de la partie matérielle du procès-verbal avant la séance et évitera toute perte de temps dans la publication des procès-verbaux.

Séance du 9 avril 1902.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Jos. Dépierre, Paul Dosne, Cam. Favre, Alb. Frey, G. Forel, Ch. de la Harpe, Ern. Keller, E. Nœlting, Cam. Schœn, Ch. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Fél. Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, Eug. Wild, G. Wyss, Ferd. Oswald ; total : 19 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après la rectification suivante :

Rectification au procès-verbal au sujet de l'application du bleu d'indanthrène. — M. Paul Jeaumaire adresse au comité la rectification suivante, au sujet du titre donné à sa communication :

« Mulhouse, le 4 avril 1902.

« Monsieur le Secrétaire du comité de Chimie,

« Je lis dans le sommaire du procès-verbal de la séance du comité du 12 mars :

« Bleu indanthrène. Son application : moyen de ramener le bleu quand il a été suroxydé par le chlorage (P. Jeanmaire . »

« Tel n'étant pas l'objet de ma note, je viens vous prier de bien vouloir y faire une petite rectification.

« Le fait que l'indanthrène, viré par les oxydants, revient à sa nuance primitive par les réducteurs, est bien connu, puisque la Badische Anilin-Fabrik, en lançant ce produit, avait eu soin de le signaler, en recommandant, à cet effet, l'emploi de l'hydrosulfite de soude.

« Si j'ai dit qu'un simple bain alcalin bouillant produisait un effet analogue, ce n'était qu'incidemment et comme indication d'un moyen pratique à la portée de tous.

« Le seul fait nouveau que j'avais en vue de présenter au comité consistait en ceci : qu'un vaporisage de 2 heures rendait le bleu d'indanthrène beaucoup moins sensible au chlore.

« Les échantillons soumis avaient pour but de montrer que, tandis qu'un bleu d'indanthrène ordinaire prenait une teinte olivâtre par chlorage sur tambours, le même bleu, préalablement vaporisé convenablement, ne virait plus qu'à une nuance bleu indigo, même par un chlorage très énergique.

« Je vous demanderai donc de bien vouloir faire mettre, à la place de la phrase du sommaire : « moyen de ramener le bleu quand il a été suroxydé par un chlorage », celle-ci : « moyen de rendre le bleu moins sensible au chlore ».

De même, remplacer la dernière phrase du compte rendu de ma note : « Le même échantillon vaporisé 2 heures est intégralement ramené à son état primitif », par celle-ci : « Le même échantillon, préalablement vaporisé 2 heures, n'a viré qu'à la nuance indigo. »

Réserves aux sulfite et bisulfite sous rouge de paranitraniline. — M. Henri Schmid a adressé à l'auteur du rapport concernant la priorité de M. Tigerstedt la lettre suivante dont M. Grosheintz demande l'insertion au procès-verbal comme clôture de la question :

Mulhouse, le 15 mars 1902.

Monsieur Henri Grosheintz.

« Le Bulletin d'octobre 1901, qui vient de paraître, me procure l'avantage de lire votre rapport sur le pli cacheté de M. Tigerstedt et m'apprend que vous attribuez à ce chimiste la priorité de l'emploi *des sulfites alcalins comme réserve sous rouge paranitraniline.*

Cette priorité, cependant, me paraît appartenir, au moins en ce qui concerne la production de réserves blanches sous couleurs azoïques, aux *Farbwerke* de Hoechst, d'après ce que j'ai le plaisir de vous soumettre ci-après.

« Le dépôt du pli cacheté de M. Tigerstedt a eu lieu le 5 avril 1898; or, en janvier de la même année, a paru la brochure rouge des *Farbwerke* sur *les couleurs azoïques insolubles produites sur la fibre*, dans laquelle nous lisons, page 32 (traduction) :

« En pratique, on se sert en général de deux « sortes de réserves : des réserves *au sel d'étain* « et des réserves *au sulfite*..... Les réserves au « sulfite, employées à l'état suffisamment concentré, « fournissent des résultats très satisfaisants, surtout « pour le rouge paranitraniline....

« Elles sont préparées ou bien à l'aide des sulfites « normaux de sodium et de potassium (le sulfite « de potassium donne des couleurs réserves plus « concentrées et plus efficaces), ou bien à *l'aide du « bisulfite de soude dont on sature l'acide sulfureux « libre par la soude*.... Le bisulfite sodique épaissi, « seul, n'est pas applicable parce que l'acide sul- « fureux libre qui peut se dégager donne lieu à des « auréoles.... Le sulfite de potassium trouve un « emploi répandu pour les réserves blanches et « colorées; *il laisse un blanc plus pur que le sel d'étain « et toute corrosion de la fibre cotonneuse est exclue.* »

Les mêmes avantages que cite M. Tigerstedt en faveur de son blanc Z H au sulfite de soude.

Il faut donc admettre qu'à l'époque où M. Tigerstedt a déposé son pli cacheté, le procédé au sulfite était non seulement porté à la connaissance publique, mais avait déjà pénétré dans les ateliers d'impression.

Cependant, je m'empresse d'ajouter que ce qui est nouveau et intéressant dans le travail de M. Tigerstedt et dans celui de M. M. Richard, c'est l'emploi simultané avec les réserves sulfitiques de couleurs au chrome (bleu d'alizarine S, gallocyanines, etc.) dans le but de l'enluminage multicolore des fonds couleurs azoïques. Les *Farbwerke*, dans leur brochure, n'avaient proposé, à cet effet, que des couleurs plastiques à l'albumine se fixant aisément en présence de sulfite alcalin.

Excusez, Monsieur et cher collègue, cette petite rectification, et agréez mes salutations les plus empressées.

Votre tout dévoué,

HENRI SCHMID. »

Affaiblissement des tissus de coton par un passage à la calandre Mommer. — M. Albert Scheurer commu-

nique les résultats d'une série d'essais d'où il résulte que des tissus fabriqués avec des filés peu tordus se sont montrés fort éprouvés par un passage à la calandre Mommer. Dans le satin, la trame seule a réellement souffert. Enfin, sur le 75 P 26 fils alsacien, on n'a pas constaté d'affaiblissement notable. — Le comité vote l'impression de ce travail au Bulletin.

Contribution à la théorie du rouge turc. — M. Driessen, dans le travail qu'il a récemment adressé à la Société industrielle sur la nature du rouge turc par l'ancien procédé, demande l'ouverture de deux plis cachetés déposés par lui sur ce même sujet.

Pli déposé par M. Driessen le 31 août 1892. — L'auteur attribue à la seule production de l'oxycellulose sous l'influence de l'exposition au soleil des tissus huilés, les propriétés que possède le coton huilé d'attirer les mordants avec assez d'énergie pour permettre l'emploi de l'alun ordinaire comme bain de mordançage (procédé asiatique). Il méconnait, par contre, l'action de l'huile oxydée, et il revient, dans le travail dont le comité de chimie a confié l'examen à M. de Niederhæusern, sur cette erreur.

Pli déposé par M. Driessen le 29 juillet 1901. — On sait que certains procédés asiatiques de rouge turc ne comportent l'intervention d'aucun mordant d'alumine. Ce fait a toujours étonné les teinturiers. M. Driessen a constaté que le djirak, plante employée dans les Indes dans la fabrication de ce rouge particulier, contient de l'alun, et il suppose que les feuilles de casha, qui sont employées aux Indes dans le même but, contiennent également de l'alun ou du sulfate d'alumine. — Ces deux points forment la teneur du pli de M. Driessen.

Le comité renvoie l'examen de ces deux plis à M. de Niederhæusern.

Plis cachetés déposés par MM. Poirrier et Dalsace (Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis), sur six procédés nouveaux de préparation de matières colorantes, dus à M. E. Ehrmann. Ces plis portent les numéros suivants :

N^os^ 677. Action de l'aldéhyde acrylique sur les métadiamines ;
— 678. Action de la nitrosodiméthylaniline et des dérivés paranitrosés des amines sec. et tert. sur certains alcools ;
— 679. Jaune par l'action de la diméthylaniline sur le chlorure de soufre ;
— 680. Action de la diméthylaniline sur la β-naphtoquinone ;
— 681. Indulines solubles (triméthylamine + amidobenzol) ;
— 682. Matières colorantes sulfurées nouvelles (incorporation de soufre dans les cuites d'indulines).

Ces plis sont renvoyés à l'examen de M. Nœlting.

Rouleaux d'impression en zinc modifié. — M. Dejey, ingénieur à Lyon, a adressé à la Société industrielle une demande de prix pour son invention, qui possède l'avantage de permettre une gravure au moins aussi parfaite que celle qu'on obtient sur le cuivre, sur un métal beaucoup meilleur marché.

L'auteur offre de répéter ses expériences devant la commission qui sera nommée pour examiner sa demande.

L'examen de cette question est remise à une commission composée de MM. Dépierre, Keller-Dorian, Albert Scheurer et Ch. Weiss.

Photographie. — Types et contretypes. Étude de M. Ed. Stehelin-Scheurer. Les rapporteurs de ce travail demandent l'adjonction de M. Clément, de la maison Braun, Clément et C^ie^. — Le comité approuve cette proposition.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — Fabrication d'ac. acétique chimiquement pur [*J. G. Behrens*] (E. P. 3392, 16 fév.-30 mars 1901).

On fait passer les vapeurs d'ac. acétique en présence d'oxygène sur de l'amiante platinée, ce qui détruit les substances empyreumatiques.

Composés thérapeutiques neutres et solubles d'argent et de gélatose [*Meister*] (E. P. 22807, 22 déc.-16 nov. 1901).

Perfectionn. à l'oxydation des hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés au moyen d'oxyde de Ni ou de Co *Badische* (E. P. 22887, 14 déc. 1900, 16 nov. 1901. — Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 154, B. F. 306071.

Production de cyanamide et de ses composés *Deutsche Gold et Silber Scheide-Anstalt vormals Rössler* (E. P. 21819, 1^er^ déc. 1900-14 sept. 1901).

On introduit de l'amidure de sodium dans du cyanure fondu :

$$NaNH^2 + NaCn = CN\text{-}N\,Na^2 + H^2.$$

On peut aussi faire passer un courant de gaz ammoniac sec dans un mélange fondu de cyanure de sodium et de sodium métallique.

Production de cyanures alcalins (*des mêmes*) (E. P. 21820, 1^er^ déc. 1900-14 sept. 1901).

Préparation et rectification continues du chloral et sa conversion en chloroforme *Besson* (E. P. 17202, 27 sept. 1900. — Voy. *R. G. M. C.*, **4**, 398, B. F. 299154.

Préparation de solutions de cellulose *Bronnert, Frémery et Urban* (E. P. 20801, 1900).

On sature une sol. aq. d'ammoniaque à 16-18 % avec du carbonate cuivrique, puis on y dissout la cellulose de préférence à froid. La solution peut donner des fils de cellulose pure en la recevant dans un acide; elle a sur les solutions ammoniacales d'hydroxyde cuivrique l'avantage de ne pas oxyder la cellulose en oxycellulose ou l'ammoniaque en acide nitreux.

Perfectionn. à la production de fil au moyen de solutions de cellulose *Bronnert, Frémery et Urban* (E. P. 3303, 1901).

En décomposant les sol. de cellulose dans l'ammo-

niaque et l'oxyde de cuivre ou dans le chlorure de zinc en les faisant arriver dans des acides dilués (10 à 20 % d'ac. sulfurique) la cellulose ne se précipite pas complètement et les plis obtenus manquent souvent de solidité.

Les auteurs ont trouvé qu'en recevant la solution de cellulose dans l'acide sulfurique à 50 % environ (30 à 65 %) il s'opérait une réaction énergique avec séparation de cellulose pure et que les fils produits étaient résistants, élastiques et lustrés.

Préparation du biacétate d'anthrapurpurine *Knoll et C°* [E. P. 22328, 7 déc. 1900.

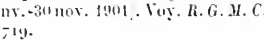
Presque tous les produits employés comme purgatifs renferment des dérivés d'hydroxyanthraquinone ; les dérivés de l'anthrapurpurine peuvent servir à cet usage. Le diacétate, poudre jaune insoluble dans l'eau et les acides dilués, fond à 175-178° ; les alcalis le décomposent lentement. Il se prépare en acétylant l'anthrapurpurine par les méthodes ordinaires.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de mat. color. azoïques directes pour le coton** [*Act. Gesell.*] [E. P. 2188, 31 janv.-30 nov. 1901]. Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 272, B. I. 307719.

Préparation de nouveaux acides sulfoniques et mat. color. dérivées [*Ochler*] [E. P. 22297, 7 déc. 1900-7 déc. 1901.

Les sulfites alcalins donnent avec les composés diazos des dérivés oxyaminés de la série du benzène ou du naphtalène des acides diazosulfoniques de constitution :



X représente un reste de benzène ou de naphtalène.

Ces corps peuvent s'unir aux dérivés diazoïques et tétrazoïques pour donner des matières colorantes azoïques.

Ex. I. : *Ac. β₁-diazosulfonique-α₄-naphtol-β₂-sulfo.* — On lave avec HCl dilué le diazoïque obtenu avec 11,95 p. d'aminonaphtol-sulfonique-β_1-α_4-β_2 et mélange le précipité avec une solution de 7 p. d'acétate de sodium dans 200 d'eau. On verse ce mélange à 0° dans une solution diluée de sultite contenant 5, 2 p. $NaHSO^3$, et agite jusqu'à disparition du diazo. On peut employer directement la sol. alcalisée ou bien précipiter l'acide diazosulfonique au moyen de sel.

La combinaison de cet ac. diazosulfonique avec le diazobenzène se fait en 12 h. et teint la laine en rouge ; la diazo de la déhydrothiotoluidine donne une couleur corinthe pour coton ; la benzidine un bleu.

ÉCHOS ET NOUVELLES

Un droit de fabrication vient d'être établi par les douanes françaises sur l'importation des produits fabriqués au moyen d'alcool industriel, s'élevant à 0 fr. 80 par hectolitre d'alcool absolu employé. Cette taxe est perçue à côté des droits d'entrée ordinaires des produits.

La toile cirée des Afridis. — Une espèce de toile peinte est fabriquée depuis un temps immémorial dans l'Inde. M. Watt a persuadé les ouvriers de cette industrie de lui révéler le procédé de fabrication, resté secret jusqu'ici. Le produit employé, le *roghan*, se retire des graines de safran. L'huile extraite par pression à froid est bouillie 12 h., puis versée dans de l'eau froide dans des récipients plats ; il en résulte une substance gélatineuse qui est le *roghan* du commerce. Avant de l'appliquer au tissu, on le mélange avec une couleur minérale et l'étire en filaments avec lesquels on trace le dessin. Les ouvriers qui exécutent ce travail, tous des Afridis, ont atteint un grand degré d'habileté. Le poids de la toile cirée — celui du costume d'une femme Afridi dépasse 13 livres — la rend impropre à la confection d'articles de costumes européens.

Des essais exécutés à Calcutta ont montré que le roghan pourrait être une substance précieuse pour imperméabiliser les tissus ou pour la fabrication du linoléum, et, sous certains rapports, il est préférable à l'huile de lin.

INDIGO. — Aujourd'hui l'indigo artificiel domine le marché de Calcutta et la valeur d'une bonne qualité d'indigo n'est plus que de 2^{fr},5 à 4 shillings par livre anglaise. Les stocks de l'Angleterre, du Continent, de l'Amérique étaient estimées :

Au 1er janvier 1902 à	9000	caisses.
La récolte de Madras	15000	—
— Amérique centrale	5000	—
— Java	5000	—
— Calcutta	28000	—
Ce qui fait une quantité d'indigo matériel de	62000	caisses.

La production d'indigo artificielle est estimée pour 1902 à 16000 caisses ; et la consommation annuelle mondiale à 40000 caisses. La quantité d'indigo synthétique a été en augmentant sans cesse ; égale à 2760 caisses en 1898 ; 6850 en 1899, 11000 en 1900 et à 14000 en 1901 ; elle atteindra sans doute 16000 caisses en 1902, soit environ un tiers de la production de l'indigo naturel.

* * *

L'impôt d'exportation de l'indigo des Indes néerlandaises a été supprimé le 30 déc. 1901.

(*Bl. of Trade J.*, 30 janvier 1902.)

Les trusts de l'impression et de la teinture en Angleterre. — Le rapport de l'*Association des imprimeurs de calicot* montre un profit net de seulement 22140 livres sterling, et il a fallu prendre presque toute la balance de l'année précédente (103842 sur 144367 livres) pour payer l'intérêt des obligations. La réunion générale du 18 mars, ajournée au 24 mars n'a adopté le rapport qu'après une longue discussion sur la direction et l'organisation générale de l'Association.

Malgré la dépression des affaires, les bénéfices bruts de l'*Association des teinturiers de Bradford* se sont élevés à 358949 livres sterling en 1901 (390260 en 1900, ce qui a permis de distribuer 7 % aux actionnaires, et de disposer de sommes importantes pour l'amortissement et les fonds de réserve.

R. L.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

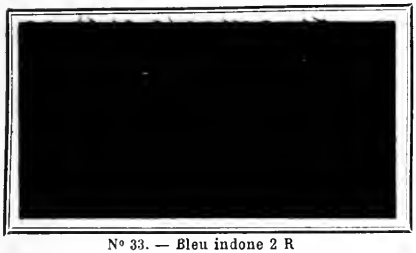
Imprimé à Corbeil par Éd. CRAIÉ, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

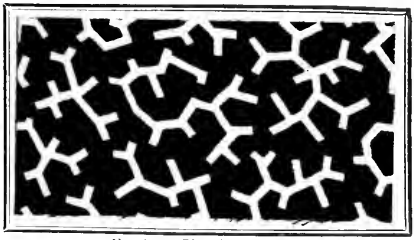
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 65 — Tome VI. — 1er Mai 1902.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 5.



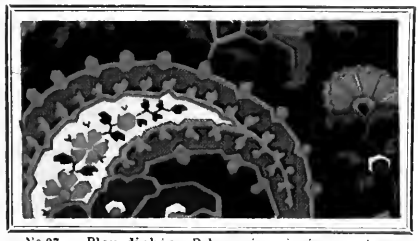
N° 33. — Bleu indone 2 R



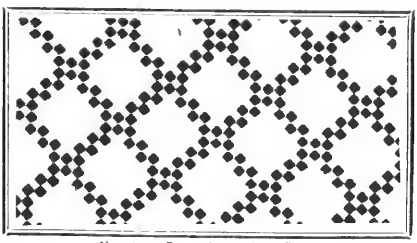
N° 34. — Bleu indone 2 B

N° 35. — Benzo-rose solide 2 B L 0,5 0/0

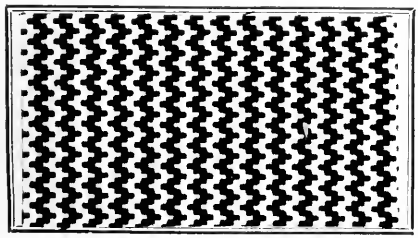
N° 36. — Benzo-rose solide 2 B L (0,1 0/0 sur soie et coton)
(Farbenfabriken vorm. F. Bayer).



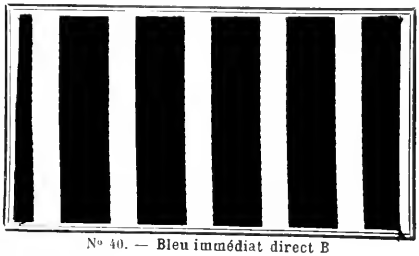
N° 37. — Bleu diphène R base, imprimé sur coton
(Act. Gesell. Berlin).



N° 38. — Brun immédiat G
(Cassella).



N° 39. — Noir immédiat N B



N° 40. — Bleu immédiat direct B
(Cassella et Manuf. Lyon.).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 66. — Tome VI — 1er juin 1902

ÉTUDES SUR LA TEINTURE DES COTONS EN NOIR D'ANILINE

Par M. Francis BELTZER, ingénieur-chimiste E. I. R.

(3e article) (1).

2° TEINTURE EN NOIR D'ANILINE D'OXYDATION

Généralités. — Cette méthode de teinture est la plus ancienne en date. C'est Willm qui, le premier, en 1860, eut l'idée d'imprégner un tissu de coton avec un mélange de chlorate de potasse et de chlorhydrate d'aniline; il obtint, par séchage du tissu ainsi imprégné, une couleur vert foncé intimement fixée à la fibre.

Plus tard, Crace Calvert, Lowe et Clift appelèrent cette couleur *émeraldine*. Lightfot, en 1863, appliqua ce procédé industriellement, et divers savants : Camille Kœchlin, Cordillot, Ch. Lauth, Paraf, Rosenstiehl,... proposèrent des formules diverses pour sa fabrication (Voy. *Historique*).

Actuellement, la méthode employée pour sa production est la suivante : on passe les cotons dans un bain légèrement acide composé : 1° d'un sel aniline; 2° d'un oxydant (généralement un chlorate alcalin); 3° d'un sel métallique approprié (fer, cuivre, vanadium); *ou de ferro-cyanure de potassium.*

Dans les cas du ferrocyanure, on sèche rapidement, et on développe le noir par vaporisage (*Méthode au prussiate*) :

Dans le cas d'un sel métallique, on passe les fibres imprégnées dans une chambre chaude, dite d'oxydation où les conditions de température et état hygrométrique sont convenablement réglées et où la coloration verte d'*émeraldine* se développe. On passe finalement les cotons ainsi développés, dans un bain de bichromate alcalin, qui suroxyde cette *émeraldine* et la fait virer en tout cas au noir intense, appelé *noir d'oxydation.*

Difficultés de cette méthode de teinture. — Le gros inconvénient de cette méthode réside dans l'altération, ou du moins les *dangers d'altération* qu'elle présente pour la solidité des fibres.

En effet, l'obligation où l'on se trouve de passer les fibres dans un bain acide qui contient, en outre des produits pouvant dégager des composés oxygénés du chlore, tous corps éminemment susceptibles d'altérer les fibres par séchage à la température habituelle des sécheries (soit de 70° C. à 80° C.), dicte d'opérer avec des précautions absolument minutieuses.

Une ventilation énergique devra intervenir pendant le séchage, pour enlever à chaque instant les composés chlorés gazeux qui se forment, lesquels restant au contact des fibres, ne tarderaient pas à les altérer. Enfin, la température de la sécherie ne doit pas dépasser 50° à 60° C. Elle ne doit pas non plus être inférieure à 40° C., car l'émeraldine ne se développerait plus assez vite, et un autre inconvénient surgirait par l'obtention de teintures très mal unies, ou de noirs très mauvais de nuance.

L'opérateur est donc dans l'alternative de deux difficultés à surmonter et antipathiques l'une à l'autre. Ou bien, il s'expose à obtenir des noirs médiocres et quelquefois mauvais en évitant les causes qui peuvent altérer les fibres de coton; ou bien s'il obtient de beaux noirs, il y a altération des fibres. Actuellement, les procédés employés n'ont pas encore résolu d'une façon absolue et définitive ce problème; mais je citerai, dans le cours de cet article, quelques formules brevetées qui m'ont donné des résultats excellents sous tous les rapports, pour l'obtention de noirs d'oxydation intenses; et permettant, en outre, d'opérer avec une sécurité excellente dans la pratique. L'échantillon de la carte, soumis aux lecteurs, a été obtenu à l'aide de ce procédé sans la moindre altération des fibres (Voy. *Échantillon* et *Essais dynamométriques*).

(1) Voy. *R. G. M. C.*, n° 63, p. 59.

Mode opératoire général. — Les méthodes employées consistent toutes en les suivantes : 1° passer les cotons, bien débouillis à l'eau, ou aux lessives (si on emploie les lessives dans le débouillage, il faudra tenir compte des observations déjà prescrites plus haut pour éliminer complètement la soude), dans un bain composé comme nous l'avons vu plus haut, d'un sel d'aniline légèrement acide, d'un chlorate alcalin et de sels métalliques convenablement choisis. Ce bain, appelé bain générateur de l'éméraldine ou *bain éméraldinogène*, peut varier considérablement de composition. C'est de cette composition, que dépend surtout la réussite de ce noir, aussi bien au point de vue de l'inaltération des fibres que de l'intensité de la nuance engendrée ; 2° les cotons ainsi mordancés, exprimés ou essorés, sont passés aux chambres d'oxydation ou sécheries appropriées, où l'éméraldine se développe ; 3° ils sont passés ensuite, directement après séchage en bain de bichromate de soude ; puis savonnés, lavés et séchés. Le noir d'aniline ainsi obtenu, est indégorgeable au frottement et profond de nuance.

Machine à mordancer les écheveaux (fig. 59). — Cette machine, comme son nom l'indique, sert à mordancer ou passer les écheveaux. Elle est double, un ouvrier travaille de chaque côté.

Le trempage, la pression sur l'écheveau pour y faire pénétrer le liquide, le tordage, toutes ces opérations se font automatiquement et beaucoup mieux qu'à la main, plus régulièrement et plus rapidement. Tous ces mouvements sont indépendants, automatiques et leur durée est variable suivant le genre de la fibre.

Ces mouvements multiples d'une précision absolue, sont réglables à volonté.

La production d'une machine double est d'environ 1 000 à 1 800 k. en 10 heures, selon les échantillons.

Exemples de formules diverses pour la composition des bains éméraldinogènes.

1° *Formule de Grebling* (noir à 6 % d'aniline).

Bain A.

Aniline	6 lit.
Acide chlorhydrique à 22° B.	6 —
Acide tartrique	1 k.
Eau	47 lit.

Bain B.

Chlorate de potasse	2 k.
Sulfate de cuivre	1 — 350
Sel ammoniac	1 — 350
Eau	55 lit.

Lorsque les dissolutions sont complètes, on mélange ces deux bains et on passe les cotons

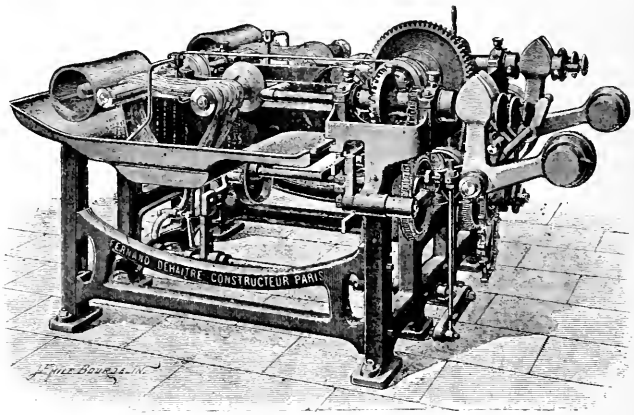


Fig. 59. — Machine à mordancer ou passer les écheveaux.

en tissus ou en écheveaux, dans le bain total résultant, soit aux machines à mordancer ou aux machines à imprégner par le vide, spécialement employées dans ce but. On sèche et après développement de l'éméraldine, on passe en bain de bichromate de soude à 50 gr. de $Na^2O\,2CrO^3$ par litre. La dépense en aniline est de 6 % du poids du coton.

2° *Formule :*

Bain A.

Aniline	10 lit.
Acide chlorhydrique	10 —
Acide tartrique	1 k.
Eau	40 lit.

Bain B.

Chlorate de soude	1 k. 500
Sulfate de cuivre	1 — 350
Sel ammoniac	2 —
Eau	58 lit.

Après développement de l'éméraldine par séchage passer en solution de bichromate de soude à 60 gr. par lit., laver, savonner et sécher. La dépense en alinine est ici de 8,5 % du poids du coton.

3° *Formule* :

Bain A.

Aniline	2 lit. 400
Acide chlorhydrique	2 — 400
Acide tartrique	1 k. 100
Leiogomme	1 — 200
Glycérine	0 lit. 400
Eau	8 —

Bain B.

Chlorate de potasse	0 k. 350
Sulfate de cuivre	0 — 250
Sel ammoniac	0 — 400
Eau	6 lit.
Leiogomme	1 k. 800
Glycérine	0 lit. 600

Après développement de l'éméraldine, passer en solution de bichromate à 50 gr. par lit. 12 % d'aniline du poids du coton.

On peut naturellement multiplier ces exemples, en faisant varier considérablement la composition de ces bains de façon à obtenir le minimum d'altération possible des fibres. A l'aide de certains corps savamment combinés, on peut y parvenir, et le champ est, on le voit, suffisamment libre et reste ouvert pour pouvoir être travaillé et soumis à la sagacité des chimistes.

J'ai consigné ci-dessous les résultats de quelques essais effectués dans le but d'étudier les causes principales de l'altération des cotons.

Ces essais ont été effectués à l'aide du *bain éméraldinogène* composé comme il suit :

Bain A (7 lit. 500).

Aniline	1 k. 250
Acide chlorhydrique à 22° B...	1 — 100
Acide tartrique	0 — 125
Eau	5 lit.

Bain B (7 lit. 500).

Chlorate de potasse	0 k. 200
Sulfate de cuivre	0 — 175
Sel ammoniac	0 — 250
Eau	7 — 500

Les deux bains mélangés ont donné 15 lit. de bain d'éméraldine d'une couleur vert foncé engendrée par le mélange, et bien franche (aniline 8,3 % du poids du coton). Le coton, filé simple, débouilli et séché, a donné comme force dynamométrique, sur 100 m. de fil dévidé et doublé, une résistance à la rupture de *37 k. 500* (moyenne de dix essais dynamométriques successifs).

Le vert éméraldique obtenu avec le bain ci-dessus était très égal, de nuance intense vert foncé, l'éméraldine a monté parfaitement, en dix heures, à la température de 50° C. Passé en solution de bichromate à 30 gr. par lit., lavé à grande eau, savonné, lavé et séché.

Le noir indégorgeable obtenu, était parfait de nuance, mais les essais dynamométriques effectués comme précédemment ont donné une moyenne de résistance à la rupture de *29 k. 700, soit une perte de 20,9 % comme force dynamométrique.*

Essais divers sur l'altération des fibres de coton, séchées à la température de 70° C., avec des solutions simples ou mélangées de divers sels, ou corps entrant dans la composition des bains d'éméraldine (moyenne de dix essais, résistances effectives sur 100 m. en totalité, de fil simple dévidé et doublé pour les essais au dynamomètre.

Force dynamométrique moyenne de dix essais successifs sur divers écheveaux.

	Kil.
1° *Coton écru ordinaire.* — Fil simple. Résistance sur 100 m. Moyenne.	37,05
2° Même coton, passé en solution de *chlorate de potasse seul*, séché à 70° C. (aucun dégagement de produits chlorés gazeux, donc aucune décomposition), fibres non altérées. Résistance sur 100 m. Moyenne.	37,05
Remarque. — Les solutions de chlorates alcalins n'altèrent pas les fibres.	
3° Coton passé en solution de *sulfate de cuivre seul*, séché à 70° C (aucune décomposition mais fibre altérée). Résistance sur 100 m.	24,00
Remarque. — Les solutions SO^4Cu altèrent les fibres.	
4° Sulfate de cuivre + chlorate de potasse. (Décomposition du chlorate, faible odeur de chlore et produits chlorés.) Résistance sur 100 m.	5,00
Remarque. — Formation de chlorate de cuivre facilement décomposable à cette température.	
5° Sulfate de cuivre + chlorate de potasse + acide chlorhydrique (fibres très altérées; écheveau indévidable. Décomposition, odeur très prononcée de chlore et produits chlorés). Résistance.	0,00
Remarque. — Chlorate de cuivre, produits chlorés gazeux mis en liberté par HCl.	
6° Coton passé dans la solution B précédente (fibres altérées; décomposition : odeur de produits chlorés). Résistance.	9,00
Remarque. — Comme la précédente.	
7° Coton passé dans la solution A précédente (fibres non altérées ou très peu; odeur de chlorhydrate d'aniline). Résistance.	33,00
Remarque. — Le chlorhydrotartrate d'aniline n'altère pas les fibres.	
8° Solution A + sulfate de cuivre seul. Le mélange donne la coloration verte normale du bain d'éméraldine (teinte légèrement montée : odeur de chlorhydrate d'aniline). Résistance.	29,00
Remarque. — L'éméraldine se développe sensiblement sans la présence du chlorate.	
9° Solution A + chlorate de potasse seul (décomposition, odeur de produits chlorés et de sel d'aniline; pas de coloration verte caractéristique du bain d'éméraldine). Résistance	20,00
Remarque. — L'éméraldine ne se développe pas sans la présence du sel de cuivre.	
10° Solution A + ClO^3K + SO^4Cu + HCl (décomposition totale, fibres complètement brûlées). Résistance.	0,00

Conclusions. — D'après les essais précédents, l'altération des fibres provient donc en majeure partie de la décomposition du chlorate formé, et de l'action sur les fibres du chlore et des produits chlorés qui l'accompagnent. Le sulfate de cuivre, en outre, altère la fibre comme d'ailleurs les sulfates à réaction acide, en général, et le sulfate de cuivre en particulier, en raison de son action directe sur la cellulose. Le chlorate de potasse seul est d'une innocuité parfaite. Mais l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'aniline attaque légèrement.

L'n essai exécuté avec l'acétate d'aniline,

l'acétate de cuivre et le chlorate de potasse n'a donné aucun résultat ; l'éméraldine n'a pas monté à la sécherie, et la fibre était légèrement altérée. L'acide acétique étant un acide organique éminemment volatil, le résultat nul était à prévoir, car, dans ce cas, la neutralité des sels imprégnant les fibres en est la conséquence et, jusqu'à présent, on n'a pu obtenir de formation éméraldique en bain neutre. L'altération légère, indique qu'il y a eu formation de chlorate de cuivre et produits chlorés.

Dans le but de diminuer l'action funeste de ces composés sur les fibres, on a imaginé d'opérer la teinture en deux fois; c'est-à-dire imprégner les cotons avec une solution éméraldique de concentration moitié moindre, sécher et développer en solution de bichromate à moitié teneur; laver, essorer et répéter cette opération une seconde fois. Dans cette méthode par double teinture, on réussit bien à diminuer l'altération des fibres, mais il n'en est pas de même comme résultat de nuance obtenue. En effet, le séchage sur le second bain éméraldique, détruit en majeure partie le premier noir formé, de sorte que, finalement, la nuance ressort, maigre, et mal unie. Pour essayer d'améliorer la composition de ce *bain éméraldinogène*, étudions logiquement l'action des composés qui interviennent pour la formation par séchage et à température donnée, de la base d'*éméraldine*, d'où dépend en somme la réussite du noir.

En premier lieu, il est un fait indiscutable : *la présence d'un composé chlorique est absolument nécessaire à cette formation*. Des essais effectués sans chlorate n'ont jamais donné de bons résultats comme nuance. En second lieu, il faut également *la présence d'un sel métallique* (de cuivre en particulier). Un essai exécuté avec une solution *de chlorate de cuivre*, directement obtenue par double décomposition entre une solution de chlorate de barium et sulfate de cuivre m'a donné un résultat excellent au point de vue de la teinture. J'en conclus que c'est surtout par la décomposition du chlorate de cuivre formé que les composés oxygénés du chlore agissent sur le sel d'aniline pour la formation de l'éméraldine. Le chlorate de cuivre se décompose facilement, et le sel cuivrique intervient également comme véhicule pour l'oxydation de l'aniline.

Dans la composition du bain, *le sel ammoniac*, sert surtout à tempérer la réaction. Il est en quelque sorte le régulateur, employé pour empêcher une action trop vive et trop intense de se manifester : 1° En conservant une certaine humidité aux fibres pendant le séchage et la formation de l'éméraldine; 2° par sa volatilité facile et son instabilité. Il règle la température de la réaction, en s'unissant tour à tour par double décomposition aux acides les plus énergiques qui interviennent dans la réaction et sont mis successivement en liberté. Le sulfate de cuivre et chlorhydrate d'ammoniaque prennent déjà dans la solution, un état d'équilibre instable. Quatre sels sont en solution et en présence SO^4Cu, $SO^4(NH^4)^2$, $CuCl^2$, NH^4Cl.

Lorsque le chlorhydro-tartrate d'aniline est de la partie, l'équilibre est encore rompu. Tous les sels en solution subissent donc en quelque sorte des changements d'état constants, pouvant être rompus à chaque instant et à la moindre cause survenant de l'extérieur. Sur la fibre en particulier ces sels en solution variable soit par l'élévation de température, l'évaporation, etc., en un mot par la variation des constantes physiques, prennent également, et successivement, des états d'équilibre divers. Il serait actuellement impossible d'évaluer mathématiquement avec les méthodes de la dynamique chimique, cette succession d'équilibres, et forcément les résultats d'expérience seuls, et les méthodes empiriques peuvent nous guider dans de pareilles circonstances.

L'acide tartrique ajouté à la solution de chlorhydrate d'aniline fonctionne comme acide libre non dangereux pour l'altération des fibres. Dans quelques cas, on ajoute au bain de la glycérine pour atténuer encore l'altération. Celle-ci, fonctionnant pour le maintien constant d'une certaine humidité, empêchant la fibre de se sécher trop fortement et, partant, d'être attaquée trop profondément par les agents de chloroxydation ou les acides trop énergiques. Elle tempère également une oxydation trop profonde de l'aniline, par son intervention légèrement réductrice.

La léiogomme ou amidon employé, fonctionne dans un sens semblable, soit en enveloppant la fibre dans une gaine de matière amylacée, et la protégeant contre une action trop intense, soit comme agent légèrement réducteur, absorbant l'excès de chloroxydes dégagés.

Mais ces deux dernières additions ont souvent l'inconvénient de nuire à la beauté et à l'intensité du noir produit. Elles ne fonctionnent pas toujours d'une façon semblable; d'où inégalité dans les nuances obtenues. Pratiquement, on doit s'en tenir aux formules 1 et 2 pour les bains d'éméraldine.

Pour obvier à tous ces inconvénients, et réaliser les deux desiderata, savoir : 1° obtention d'un noir de nuance intense, solide et bien unie; 2° obtenir l'inaltération des fibres; j'ai étudié diverses compositions de bains éméraldinogènes formés d'après les données suivantes :

1° Le sel d'aniline employé a été choisi parmi ceux dont l'acide séché sur la fibre était d'une innocuité parfaite pour son altération, sans nuire, en outre, à la formation de l'éméraldine. Les divers acides expérimentés ont été : les acides arsénique, phosphorique, borique et tartrique seuls ou en combinaisons; les sels étaient donc : les arséniates, phosphates, borates et tartrates d'aniline ou les arsénio-tartrates, phosphotartrates et borotartrates d'ani-

line. Tous ces sels simples ou en combinaison ont donné des résultats excellents sous tous les rapports ; seulement quelques inconvénients sont à noter, surtout au sujet de l'emploi des sels simples. 1° L'acide arsénique, à l'emploi duquel l'industriel se résoudrait difficilement, à cause de sa toxicité possible, serait cependant le meilleur, pour la facilité d'oxydation que présente son sel d'aniline. 2° Les phosphates et borates d'aniline ont l'inconvénient de précipiter les sels de cuivre. 3° Le tartrate est d'un prix assez élevé. Une combinaison de ces divers sels s'impose donc, et l'aniline peut être avantageusement employée sous la forme d'arsénio-, de phospho- ou mieux de borotartrate. C'est ce dernier sel, d'une innocuité parfaite, et d'un prix de revient non exagéré, qui peut, à mon avis donner les meilleurs résultats à tous points de vue.

2° Le sel de cuivre employé était l'acétate de cuivre; il a donné de bons résultats pour la production du noir et n'attaque pas la fibre par séchage.

3° Le chlorate employé a varié : chlorate de potasse, chlorate de soude ou chlorate d'ammoniaque.

Je me suis arrêté en dernier lieu au chlorate d'ammoniaque comme étant le meilleur, le plus décomposable, et cédant le plus facilement les gaz oxychlorés.

4° Enfin le sel ammoniac et la glycérine en petite quantité.

Je donne ci-dessous quelques exemples et quelques formules essayées.

1° *Noir au borotartrate d'aniline.*

Bain à 8,5 % d'aniline du poids du coton.

Bain A.

Aniline	100 c.c.
Acide borique	50 gr.
Acide tartrique	50 —
Glycérine	60 c.c.
Eau	500 —

Bain B.

Acétate de cuivre	20 gr.
Chlorhydrate de NH^3	20 —
Chlorate d'NH^3	20 —
Acide tartrique	5 —
Eau	500 c.c.

Mélanger les deux bains A et B, total du bain 1200 c.c.

Préparation. — Pour préparer le bain A, on dissout dans 500 c.c. d'eau les 50 gr. d'acide borique et 50 gr. d'acide tartrique, on chauffe, puis on ajoute peu à peu l'aniline en montant la température jusqu'à 80 ou 90° C., au fur et à mesure qu'elle se dissout, les 100 c.c. doivent se dissoudre complètement; sinon on ajoute un peu d'acide tartrique jusqu'à dissolution complète. On addditionne ensuite de glycérine.

Pour le bain B, la solution se fait à froid.

Lorsque le bain A est refroidi vers 20 ou 40° C on ajoute le bain B; il y a un léger précipité de borate de cuivre qui se redissout.

Une partie de coton passée dans ce bain a été séchée dans une sécherie humide à 70° C. pendant six heures. L'éméraldine a bien monté, et le noir développé en bichromate faible était bon de nuance. Les fibres de coton n'étaient pas altérées.

2° *Noir à l'arséniotartrate d'aniline* (8,5 % d'aniline), arséniate d'aniline $(C^6H^5NH^2)^3AsO^4H^3$, sel neutre donnant à 160° C. le sel acide $(C^6H^5NH^2)AsO^4H^3$.

L'acide arsénique commercial à 60°B. = 1,7 contient 65 % de AsO^4H^3. Il faut donc, pour 186 gr. d'aniline = 142 gr. de AsO^4H^3 1/2 aq. et, pour 100 c.c. d'aniline, il faut 67 c.c. = 115 gr. d'acide arsénique à 60°B.

On peut donc former le bain comme il suit :

Bain A.

Aniline	100 c.c.
Acide arsénique à 60° B.	65 —
Acide tartrique	20 gr.
Glycérine	60 c.c.

Bain B.

Acétate de cuivre	20 gr.
NH^3Cl	20 —
Chlorate de soude	20 —
Acide tartrique	5 —

On opère comme précédemment et fait 1200 c.c. de solution éméraldique.

L'essai obtenu était semblable au précédent, au point de vue de l'inaltération des fibres, mais la nuance était meilleure et plus profonde.

3° *Noir au phosphotartrate d'aniline* (8,5 % d'aniline), orthophosphate d'aniline $(C^6H^7N^2\,PO^4H^3)$, sel neutre 186 gr. de C^6H^5-NH correspondent à 98 gr. de PO^4H^3; acide phosphorique liquide à 45°B = 1,454 donne 62 % de PO^4H^3. Il faut donc 85 gr. ou 58 c. c. d'acide à 45°B pour saturer 100 c.c. d'aniline.

Et on peut former le bain d'éméraldine, comme il suit :

Bain A.

Aniline	100 c.c.
PO^4H^3 à 45° B.	55 —
Acide tartrique	15 gr.
Glycérine	60 c.c.

Bain B.

Acétate de cuivre	20 gr.
NH^3Cl	20 —
Chlorate de potasse	20 —
Acide tartrique	5 —

On a opéré comme précédemment avec 1200 c. c. de cette solution, mais l'essai sur le coton quoique bon de nuance a produit une légère altération. L'acide phosphorique n'est pas d'une innocuité parfaite et c'est sans doute à cette condition, ainsi qu'au dégagement plus intense des composés chlorés, qu'il faut attribuer cette attaque.

Un essai semblable, effectué avec du chlorate d'NH^3, obtenu par double décomposition avec le chlorate de baryum et le sulfate d'NH^3

a donné également une altération légère des fibres. 12 % de perte en ténacité.

Ce résultat obtenu, m'a donné l'idée de pousser plus haut la température du séchage. J'ai effectué alors, avec les formules 1 et 2 au borotartrate et à l'arséniotartrate, divers essais de séchage prolongés à haute température pour me convaincre de la parfaite innocuité de ces solutions. Les essais dynamométriques en écru et après séchage sur émeraldine ont donné une perte de 10 à 15 %. Les produits chlorés ont donc attaqué les fibres. L'odeur de ces produits dégagés pendant le séchage était d'ailleurs manifeste. Comme, d'autre part, dans la composition de ces solutions, seuls les produits chlorés peuvent avoir une action pour l'altération des fibres, l'hypothèse n'était pas douteuse. Des résultats comparatifs obtenus à l'aide d'essais successifs dans les mêmes conditions de temps et de température pour le séchage des fibres imprégnées de ces solutions, les unes exemptes de chlorates, les autres en contenant, n'ont laissé aucun doute à ce sujet, et ont achevé ma conviction. Les produits chlorés sont donc dans ces solutions la seule cause à combattre actuellement pour l'altération de la fibre. J'ai exécuté quelques essais en essayant de les supprimer complètement, et de les remplacer par d'autres corps oxydants, tels que bromates ou iodates, mais n'ai pu obtenir dans ce cas, de résultats suffisants sous le rapport de la nuance, et tous les essais effectués avec des corps oxydants, dans le but de remplacer les chlorates ne m'ont fourni que de mauvais résultats. Seul l'emploi du peroxyde de sodium effectué simplement dans le but de diminuer les proportions de ce chlorate, et de combattre les dégagements trop intenses de produits chlorés, m'a apporté un appoint sérieux pour opérer avec une sécurité relativement plus grande au point de vue de l'inaltération des fibres, tout en obtenant un noir bien fourni et profond.

Cet emploi du peroxyde de sodium en solution neutre ou acide, pour la préparation des bains d'éméraldine, a pour but d'éviter la formation trop abondante des composés chlorés dans le séchage des fibres imprégnées de bains d'éméraldine :

1° En permettant une diminution dans les proportions de chlorate de soude à employer.

2° Par la réaction elle-même du peroxyde sur les composés chlorés qui se dégagent, les transformant, soit en produits oxygénés plus actifs et plus facilement décomposables, soit en acide chlorhydrique et oxygène naissant.

Voici ci-après trois formules de bains éméraldinogènes composées dans cette idée. Il est bien évident que les proportions peuvent être variées à l'infini suivant le degré de noir à obtenir.

1re formule au peroxyde de sodium :

Bain A.

Aniline	6 lit.
HCl à 22° B.	3 —
Acide arsénique	3 k.
Eau	50 lit.

Bain B.

HCl à 22° B.	6 lit.
Na^2O^2 peroxyde de sodium	2 k.
Eau	50 lit.

Bain C.

Acétate de cuivre	1 k.
Chlorate de soude	1 — 500
Sel ammoniac	1 —
Eau	25 lit.

Le volume total du bain est de 140 l. environ.

On mélange d'abord ensemble les bains B et C ; puis on ajoute le bain A. On passe de suite les cotons dans le bain total ainsi mélangé, on exprime et sèche de 30° à 40° C. Lorsque l'éméraldine est bien montée, on développe comme habituellement dans un bain de bichromate.

On lave, savonne et sèche ; les résultats sont bons.

2e formule au peroxyde de sodium.

Bain A.

Aniline	100 c.c.
Acide borique	50 gr.
Acide tartrique	50 —
Glycérine	60 c.c.
Eau	300 —

Bain B.

Peroxyde de sodium	20 gr.
HCl à 22° B.	60 c.c.
Eau	300 —

Bain C.

Sulfate de cuivre	20 gr.
Chlorate de soude	15 —
NH^4Cl	20 —
Eau	300 c.c.

On mélange les bains B et C, puis le bain A et on opère comme précédemment. Bons résultats.

3e formule au peroxyde de sodium.

Bain A.

Aniline	150 c. c.
HCl à 21°Be.	150 c. c.
Acétate d'alumine spécial à 14° Be.	700 c. c.

Bain B.

Sulfate de nickel	10 gr.
Sulfate de cuivre	5 gr.
Chlorate de soude	20 gr.
Sel ammoniac	20 gr.

dissous dans l'eau oxygénée formée avec :

Na^2O^2	30 gr.
HCl à 21° B.	90 c. c.
Eau pour faire	1 lit.

On mélange les solutions A et B *bien froides*.

Remarque. — Le seul inconvénient de ces liqueurs, est la rapidité avec laquelle elles

s'oxydent; ce qui ne permet pas de conserver d'avance. On doit imprégner les cotons avec la totalité du bain d'éméraldine.

Teinture sur cotons mercerisés. — Comme pour les noirs en bain plein, on peut opérer

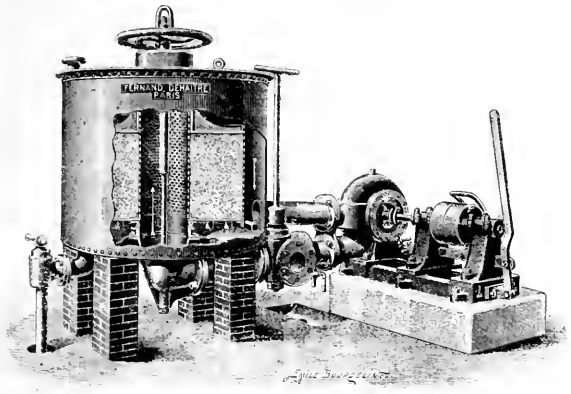


Fig. 60. — Appareil à circulation.

cette teinture également sur cotons mercerisés, et à égalité d'intensité de noir, on peut diminuer notablement les proportions d'aniline et autres composés correspondants. Dans ce cas, comme nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, il faudra avoir soin d'éliminer complètement la soude qu'ils peuvent contenir, par des lavages et acidages successifs. Ces noirs d'oxydation, obtenus par ces procédés sans altération des fibres, sont les meilleurs que l'on puisse produire actuellement, ils répondent à tous les besoins soit comme beauté et profondeur de nuance, comme solidité sous tous rapports (aussi bien de l'indégorgeabilité que de la résistance aux lessivages énergiques et savonnages). Un bon passage en bichromate les rend pratiquement inverdissables; et les observations que nous avons indiquées lors des noirs en bain plein, s'appliquent également aux noirs d'oxydation.

Les points importants à surveiller, sont : 1° le séchage sur bain d'éméraldine, la ventilation parfaite des sécheries ou « chambres d'oxydation », et surtout 2° éviter de développer en bichromate, si, à la sortie de la sécherie, le vert éméraldique n'est pas monté également, et laisse encore des places plus pâles dans certaines parties : ces endroits ne se développeraient certainement pas, ou en tout cas beaucoup moins, et la teinture paraîtrait barrée.

On peut avantageusement employer pour le séchage des noirs, la machine à sécher système A. Montforts construite par la maison Dehaitre.

Les dispositions nouvelles de cette machine, ont pour but de soumettre les écheveaux à un traitement qui sépare les fils lesuns des autres pendant l'opération du séchage et donne comme résultat un fil bien rond et bien lisse qui a meilleur aspect et présente une valeur marchande plus grande que le fil séché par les procédés ordinaires.

Les écheveaux sont tendus horizontalement entre deux perches et cheminent ainsi dans les parcours de la sécheuse; par le moyen de butées qu'ils rencontrent et de dispositions de leviers à ressorts maintenant l'une des perches, les écheveaux sont alternativement détendus puis retendus brusquement. Ces mouvements alternés décollent les fils les uns des autres et leur donnent le meilleur aspect.

Je termine ici cette étude par l'établissement de quelques prix de revient. Elle est certainement incomplète, surtout pour un sujet de cette importance; mais il serait bien difficile de ne pas faire quelques omissions que la pratique seule du procédé peut nous faire entrevoir dans une marche suivie. J'ai voulu simplement montrer la possibilité d'arriver à un résultat industriel convenable pour la fabrication d'un noir d'oxydation n'altérant pas la fibre; ou tout au moins opérer dans des conditions de sécurité supérieures à celles employées actuellement et avec des prix de revient abordables.

PRIX DE REVIENT.

1° Prix de revient aux 100 k. de coton d'un noir d'aniline en bain plein :

A. *Noir-bronze* :

6 k. aniline, à 1 fr. 10 le k.	6 60
16 k. 5 ac. sulfurique à 66° B., à 8 fr. les 100 k.	1 30
Bichromate de soude, 14 k. 500 à 54 fr. les 100 k.	8 10
Total des matières premières	16 00
Main d'œuvre, débouillage, lavages, séchages, teinture	10 00
Amortissement, frais généraux, loyer, etc	5 »
Prix de revient total	31 «

Soit 0 fr. 31 le k. de noir bronze à 6 % d'aniline.

B. *Noir-noir.* — Savonnages : 60 l. de savon d'oléine contenant :

6 lit. de lessive caustique de soude à 36° B., à 13 fr. les 100 lit., soit	» 78
Oléine, 21 lit. 500 à 34 fr. les 100 k.	7 31
Main d'œuvre, Savonnage, lavage, etc	2 »
Total	10 09

Le prix du k. de noir-noir revient donc à 0 fr. 31 + 0 fr. 10 = **0 fr. 45** environ pour un bon noir ordinaire à 6 % d'aniline.

2° Prix de revient aux 100 k. de coton d'un noir d'aniline d'oxydation :

A. Par la méthode ordinaire (Formule de Grœbling à 6 % d'aniline).

Matières premières.

Aniline. 6 k. à 1 fr. 10 le k.	6 60
Bain A. Acide chlorhydrique à 22° B., 6 k. à 6 fr. les 100 k.	» 36
Acide tartrique, 1 k. à 3 fr. le k.	3 »
Bain B. Chlorate de soude, 2 k. à 1 fr. 25 le k.	2 50
Sulfate de cuivre. 1 k. 35 à 57 fr. les 100 k.	» 80
Sel ammoniac, 1 k. 35 à 58 fr. les 100 k.	» 80
	15 06
Débouillage, main-d'œuvre, séchage	2 »
Passage en bichromate à 5 %	2 70
Main-d'œuvre, séchage, savonnages, lavages	5 »
Amortissement, frais généraux, etc.	5 »
Total du prix de revient	29 76

Soit environ, prix de revient total *0 fr. 30* le k.

B. Par la méthode au peroxyde de sodium et au borotartrate d'aniline, noir équivalant à 6 % d'aniline. Pour 100 k. de coton.

Bain A. Aniline, 6 k. à 1 fr. 10	6 60
Acide borique, 3 k. à 68 fr. les 100 k.	2 04
Acide tartrique, 3 k. à 2 fr. 35 le kil.	7 05
Glycérine. 4 k. à 1 fr. 20 le k.	4 80
Bain B. Peroxyde de sodium, 1 k. 200 à 3 fr. le k.	3 60
Acide chlorhydrique. 4 k. à 6 fr. les 100 k.	» 24
Bain C. Sulfate de cuivre, 1 k. 20 à 57 fr. les 100 k.	» 70
Chlorate de soude, 1 k. à 1 fr. 25 le k.	1 25
Sel ammoniac, 1 k. 20 à 58 fr. les 100 k.	» 70
Total des matières premières	26 28
Débouillage, main-d'œuvre, séchage	2 »
Passage en bichromate à 3 %	1 70
Main-d'œuvre, séchage, savonnages, lavages	5 »
Amortissement, frais généraux, etc	5 »
Prix de revient total	39 98

Soit environ **0 fr. 40** le k. comme prix de revient total dépassant de **0 fr. 20** le k. la méthode habituelle.

Pour des noirs à 8 % d'aniline, il faudrait majorer de 1/3 ou 1/4 au minimum, soit *0 fr. 50* à *0 fr. 60* le k.

Pour les noirs d'oxydation sur cotons mercerisés, d'après la formule (III) au peroxyde de sodium le prix de revient donne :

Mercerisage ordinaire le k.	« 20
Noir d'oxydation le k.	« 40
Total au maximum le k.	« 60

Ces noirs ressortent donc relativement à bien meilleur marché que tous les autres ; ils sont de nuances plus intense, et ont en outre l'avantage d'une solidité à toute épreuve *ne pouvant supporter aucune comparaison.*

Essais dynamométriques comparatifs exécutés à la Chambre de commerce de Paris (conditions des soies); copie des bulletins officiels délivrés.

Sur des cotons filés, cablés 6 fils 48, jumels première qualité (moyenne sur 10 essais successifs).

	1° Coton écru (1 fil).		2° Coton teint en noir d'oxydation avec Na^2O^2 (Formule III) (Procédé ci-dessus).	
	Ténacité. Résistance à la rupture ou limite de rupture.	Élasticité ou allongement. Coefficient d'élasticité ou limite d'élasticité.	Ténacité. Résistance de rupture ou limite de rupture.	Élasticité ou allongement. Coefficient d'élasticité ou limite d'élasticité.
1er essai	1325 gr.	9c. par mètre.	1150 gr.	8 c. par mètre.
2e —	1250 —	8 —	1200 —	8 —
3e —	1300 —	9 —	1150 —	7 —
4e —	1250 —	9 —	1200 —	6 —
5e —	1150 —	8 —	1200 —	7 —
6e —	1225 —	8 —	1275 —	8 —
7e —	1300 —	9 —	1300 —	8 —
8e —	1350 —	9 —	1175 —	9 —
9e —	1325 —	9 —	1300 —	7 —
10e —	1300 —	8 —	1200 —	7 —
Moyennes	1277 —	8c.6 par mètre.	1215 gr.	7c,5 par mètre.

Remarque. — D'après les chiffres ci-dessus, nous pouvons tirer les conclusions indiquées précédemment pour l'inaltération des fibres. Le noir d'aniline d'oxydation obtenu avec ces dernières formules employant le peroxyde de sodium, a perdu simplement 4, 6 % de force sur l'eau. Résultat non encore atteint jusqu'à présent, avec les formules habituelles, qui en général donnent une perte variant de 15 à 25 %.

La nuance obtenue étant profonde et corsée comme le montrent les échantillons ci-joints sur la carte.

(*Fin.*)

Francis Beltzer.

NOUVEAU MODE DE PRÉPARATION DE L'ANILINE

M. Sabatier, professeur à l'Université de Toulouse, a communiqué récemment à la Société chimique de Paris, un nouveau moyen de réduction des dérivés nitrés aromatiques qui paraît susceptible d'applications industrielles, notamment en ce qui concerne la préparation de l'aniline et de ses homologues.

Ce procédé consiste à faire réagir, sur le dérivé nitré, à une température de 300 à 400° C. un gaz hydrogénant et réducteur, en présence d'un métal divisé : cuivre, nickel, cobalt, fer, etc. Pratiquement les meilleurs résultats sont obtenus avec le cuivre, le gaz réducteur étant le gaz d'eau convenablement purifié, pour exclure principalement l'hydrogène sulfuré.

Pour obtenir le métal, on étale, sur une aussi grande surface que possible, de l'oxyde noir de cuivre, le récipient est fermé et peut être chauffé entre 300 à 400° C. Le gaz d'eau peut circuler lentement après de la surface de l'oxyde de cuivre, et il traverse ensuite un réfrigérant où se condensent les vapeurs dont il est chargé.

L'opération se met en train, en faisant arriver le gaz d'eau dans l'appareil chauffé à 300 ou 400° C. ; l'oxyde de cuivre est réduit avec dégagement de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique. La réduction terminée, on mêle, au gaz d'eau, un courant régulier de nitrobenzène, ou plus commodément on fait arriver ce liquide par un tube plongeant dans l'appareil. Le mélange de vapeur de nitrobenzène et de gaz d'eau réagit en présence du cuivre avec formation d'aniline ; le cuivre agit catalytiquement et demeure inaltéré, la réaction peut donc continuer régulièrement d'une manière continue tant que la température est maintenue vers 300° C.

Il se fait simultanément deux réactions :

$$1°\qquad C^6H^5NO^2 + H^6 = C^6H^5NH^2 + 2H^2O$$

$$2°\qquad C^6H^5NO^2 + 2CO + H^2 = C^6H^5NH^2 + 2CO^2$$

Le rendement en aniline est théorique et la base produite peut être employée telle quelle sort du réfrigérant ; elle ne colore pas à la lumière ce qui indiquerait l'absence de tiophène ; cette absence est compréhensible, le nitrothiophène étant décomposé à 300° C.

Le mélange gazeux qui sort de l'appareil renferme de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du gaz carbonique, de la vapeur d'eau et de la vapeur d'aniline. Par condensation et décantation, on sépare l'aniline de l'eau, et le gaz restant étant combustible, peut servir au chauffage de l'appareil.

Plus le cuivre est divisé, plus son activité est grande. Avec le nickel, la réaction est plus vive, et une partie de l'aniline est scindée en ammoniaque et benzène ; cette scission, peu importante à la température du point d'ébullition du dérivé nitré (220° C. pour le nitrobenzène), devient considérable à 300° C.

Ce procédé a été breveté par MM. Senderens, d'Andogue de Seriège et de Chedebien (B. F. 312615) et voici l'appareil décrit dans ce brevet.

Le réservoir à nitrobenzène N (fig. 61) est muni d'un tube n avec robinet de réglage r qui

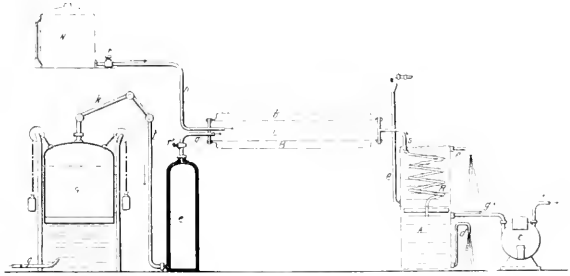


Fig. 61. — Appareil pour préparer l'aniline.

amène le nitrobenzène dans le tube-laboratoire L contenant une couche de cuivre réduit, où il se convertit en vapeur.

D'autre part, un tube g fait arriver le gaz d'eau dans le gazomètre G, d'où un tube flexible t conduit le gaz du gazomètre G dans l'épurateur E destiné surtout à retenir l'hydrogène sulfuré. De cet épurateur part un tube g^1 muni d'un robinet de réglage r^1 qui conduit le gaz à l'eau dans le tube-laboratoire L où il agit sur les vapeurs de nitrobenzène et produit l'aniline. Un bain d'air, de liquide ou de sable B maintient la température nécessaire à la réaction.

Du laboratoire L, part le tube de sortie S en forme de serpentin, qui plonge dans le réfrigérant R refroidi par un courant d'eau qui entre en e et sort en e^1. En dessous de ce réfrigérant R se trouve le récipient vide A dans lequel tombe l'aniline qui s'écoule dans le déversoir D ; g'' est un tube par lequel l'excès de gaz pénètre dans le comptoir C qui permet d'apprécier la marche de la réaction d'après la quantité du gaz qui sort ; sur ce compteur est branché le tube g'' par lequel s'échappe l'excès du gaz, lequel pourra être récupéré et servir au chauffage.

Nous croyons savoir que cet intéressant procédé est à l'étude dans plusieurs grandes fabriques d'aniline, afin de voir s'il peut être appliqué en grand, et, dans ce cas, quelle serait pratiquement l'économie qu'il permettrait de réaliser sur le procédé ordinaire. L. L.

CONTRIBUTION A LA THÉORIE DE LA TEINTURE. — LES COULEURS BASIQUES SUR LA LAINE ET LA SOIE (1)

Par E. KNECHT.

Les colorants basiques présentent, comme on le sait, une grande affinité pour les fibres animales qu'elles teignent sans avoir subi de traitement préalable et sans aucune addition au bain de teinture, en nuances très variées, intenses et brillantes.

Jusqu'en 1888, on admettait généralement que le colorant était simplement absorbé tel quel par la fibre. Cette supposition ne reposait sur aucune expérience exacte. En mai 1888, j'ai montré que dans la teinture de la laine avec une couleur basique, il s'opère une décomposition quantitative du colorant dont la base est fixée par la fibre, tandis que l'acide chlorhydrique reste dans le bain sous forme de sel neutre.

J'avais conclu de ces observations que, dans la teinture, la base incolore des colorants basiques s'unit à quelque constituant de la fibre pour former une laque colorée insoluble. Cette conclusion était corroborée par le fait qu'une solution incolore de rosaniline teint la laine en nuance fuchsine intense sans aucune addition au bain.

Plus tard, en 1889, j'ai remarqué que les acides lanuginique et séricinique obtenus par Champion par l'hydrolyse alcaline de la laine et de la soie possédaient aussi cette propriété de former des laques.

L'année suivante O.-N. Witt formulait sa théorie de la teinture qui explique le fait que beaucoup de couleurs n'épuisent pas les bains ainsi que le phénomène remarquable que la soie teinte avec la fuchsine abandonne sa couleur à l'alcool absolu et chaud; par addition d'eau à la solution alcoolique la couleur repasse sur la soie. Ce phénomène avait été considéré comme incompatible avec la théorie chimique de la teinture.

Cependant Witt ne semble pas avoir examiné sous quel état la rosaniline se trouve dans la solution alcoolique; ce ne pouvait être sous forme de base puisque celle-ci est incolore; ni sous forme de chlorhydrate puisque l'acide chlorhydrique se sépare quantitativement dans le procédé de teinture.

Ayant récemment repris cette étude et préparé les acides lanuginique et séricinique par la méthode décrite par Champion, j'ai constaté avec étonnement que les laques fournies par ces deux substances avec la fuchsine étaient solubles dans l'alcool, et ce fait promettait de fournir une explication de l'extraction à l'alcool de Witt, car il est fort possible que des composés analogues soient présents sur la fibre.

En répétant l'expérience de Witt avec la soie teinte en fuchsine et en versant la solution alcoolique dans l'eau, il se sépare un précipité très divisé et d'une intense coloration. La même chose se passe avec d'autres couleurs basiques.

Il n'était pas certain *a priori* que le composé insoluble était identique ou même analogue au précipité obtenu avec la fuchsine et l'acide séricinique et on pouvait supposer qu'il était formé par un chlorhydrate de rosaniline très basique, ou le considérer, avec Georgevics, comme une base de rosaniline colorée. Je ne pouvais pas entrevoir la possibilité d'isoler la rosaniline de la substance productrice de laque, aucun réactif connu ne rendant ces constituants insolubles. L'insolubilité de la base du bleu de nuit dans l'eau a permis d'effectuer cette séparation. La soie, teinte avec 1 % de bleu de nuit, a été extraite pendant longtemps dans un Soxhlet avec de l'alcool. La solution alcoolique concentrée par évaporation est versée lentement dans de l'eau de baryte diluée et chaude, la base du bleu de nuit qui se sépare est filtrée, et l'excès de baryte est précipité par un courant de CO^2 et ébullition. La solution filtrée et évaporée à sec laisse une substance jaune amorphe qui, redissoute dans l'eau, précipite le bleu de nuit et les autres colorants basiques.

Une expérience faite de la même manière avec la laine a donné des résultats analogues.

L'extrait obtenu par l'action de l'alcool sur la soie seule ne fournit pas de substance produisant des laques.

Il est intéressant de remarquer que les substances isolées des extraits alcooliques de la laine et de la soie, teintes avec le bleu de nuit, ne forment des laques qu'avec les couleurs basiques et pas avec les colorants acides et, par suite, elles ne sont pas identiques avec les acides lanuginique et séricinique. D'autre part, j'ai réussi à préparer avec la soie un composé qui ne précipite que les colorants acides. La somatose et le blanc d'œuf peptonisé précipitent les deux classes de matières colorantes et probablement cette propriété caractéristique est générale pour les albumoses.

Il serait difficile de dire avec certitude si les substances produisant des laques existent telles quelles dans la laine et la soie ou si elles se produisent lentement pendant la teinture. Il est cependant bien connu que la séricine ou gomme de la soie, possède la propriété de précipiter les couleurs basiques, et je trouve que, par ébullition prolongée dans l'eau distillée, la laine cède une substance soluble qui semble identique à la gélatine de laine de Gardner, et qui présente la même propriété.

La théorie de Witt, d'une solution pure, ne peut plus tenir devant les faits précédents et je pense être justifié de conclure que la théorie que j'ai proposée en 1888 et 1889 pour la teinture de la laine et de la soie par les couleurs basiques est correcte : c'est qu'il se forme une combinaison chimique entre la matière colorante et un constituant de la fibre qui est retenue à l'état de solution solide par la substance de la fibre.

Dans la *discussion*, M. Hurst remarque, en faveur de la théorie chimique de la teinture, qu'il a trouvé que le jute se teint aussi foncé avec les bases incolores des couleurs basiques qu'avec ces couleurs mêmes. D'après M. Appleyard, les couleurs basiques seraient dédoublées quantitativement dans la teinture du jute, et l'acide chlorhydrique reste dans le bain. M. Knecht, répondant à M. Appleyard et M. Lévy n'a pas déterminé la quantité de substance productrice de laque ni essayé de reteindre la fibre extraite, ni étudié les propriétés tinctoriales de la substance extraite. Selon lui, la laine et la soie étant des tissus organisés ne sont pas homogènes

(1) *J. of the Soc. Dyers et Col*, avril 1902, p. 101-103.

et renferment diverses substances que l'on n'a pas isolées à cause de leur insolubilité dans l'eau et les divers dissolvants. Incidemment il rappelle qu'il se forme souvent sur les parois des vases de teinture des dépôts insolubles dans l'eau, et qui sont probablement formés par les laques qu'il a décrites. De même les taches que donnent les couleurs basiques sur la peau s'enlèvent difficilement, l'eau n'agit guère, mais un peu d'alcool les dissout instantanément.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SULFOCYANOGÈNE, DU CORPS DÉSIGNÉ SOUS LE NOM DE PSEUDO-SULFOCYANOGÈNE ET DU COLORANT JAUNE QU'ON OBTIENT A PARTIR DES SULFOCYANURES (1)

Par le Dr GOLDBERG.

L'auteur, dans un aperçu historique, présente au lecteur un résumé complet de la littérature concernant ce sujet. Il entre ensuite en matières, en signalant que les recherches absolument exactes qu'il expose ici, sont une suite aux travaux qui ont abouti aux brevets allemands nos 83 451, 87 813, 97 820. Ces recherches, entreprises avec la collaboration du Dr H. Flemming à Kalk, près de Cologne, et celle du Dr W. Siepermann, à Elberfeld, dans le but d'améliorer la préparation de la *Canarine*, ont conduit au procédé de préparation de ce colorant, actuellement protégé par le brevet allemand 101804.

La méthode brevetée, de Heinrich Oswald Miller (action du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique sur le sulfocyanure, et précipitation du sel de potassium formé par l'alcool), que l'auteur examina d'abord, donna un rendement en précipité orange (produits pseudo-sulfocyanogénés) de 35 à 40 %, mais seulement quelques pour cent d'un produit précipitable par l'alcool, lequel se trouve doué d'une puissance tinctoriale extraordinaire. Ce sel de potassium fut purifié par double cristallisation dans l'alcool, mais on peut procéder autrement, cela simplement par addition de soude caustique, sel, etc. : le sel de sodium formé, presque insoluble, se précipite alors à l'état de pureté. Les auteurs, à partir de 600 gr. de sulfocyanure de potassium, obtinrent, après purification par formation du sel de soude puis traitement de celui-ci par l'acide chlorhydrique, 3 gr., 6 de Canarine libre, à l'état sec, qu'ils analysèrent. Les pseudo-produits furent également purifiés et analysés. Le tableau suivant renferme quelques résultats d'analyse :

Canarine

	Trouvé.					Calculé pour $H^6C^8N^8S^{10}$.
	%					%
H	1,49	1,44				1,32
C	21,27	21,25	21,41			21,14
N	24,59	24,62	24,48			24,67
S	49,43	49,63	49,48	49,69	49,41	49,34
O	—	—	—	—	—	3,53

Pseudo-produits

après extraction par l'éther et élimination du soufre par CS^2.

	Trouvé.		
H	1,39 %	1,55 %	1,52 %
C	20,11	16,68	16,78
N	23,85	23,16	23,22
S	48,75	54,08	54,98
O	—	—	—

(1) Cette longue étude a paru en trois articles successifs : *Journal für prakt. Chemie*, vol. **63**, p. 465 et suivantes; vol. **64**, p. 166 et suivantes; p. 439 et suivantes.

Ces résultats, fort différents de ceux de Miller, laissent supposer que l'action de la soude, puis celle de l'acide chlorhydrique, sont de véritables actions chimiques : que, par conséquent, il se forme d'abord un mélange, contenant des corps intermédiaires que les alcalis transforment en colorant.

Avant le brevet de Miller, déjà, on trouvait dans le commerce, sous le nom de Canarine les solutions alcalines de pseudo-produits obtenus par l'action du chlore, du brome, et peut-être aussi de l'acide azotique sur les solutions aqueuses des sulfocyanures. On les employait telles quelles, non seulement comme couleurs sans mordant, mais comme mordant pour les couleurs d'aniline.

L'auteur a étudié ces diverses formations et obtint les résultats suivants :

Avec un excès de chlore : Rendement en pseudo-sulfocyanure : 43,3 %; en sel de sodium du colorant (1re précipitation), 5,96 %; en colorant libre, après deux purifications, 3,9 %.

Avec un équivalent de brome : La précipitation est très faible par addition lente de Br; par addition rapide, le rendement est bien supérieur : 97 gr. de sulfocyanure de potassium donnèrent 32 gr. de pseudo-produits qui, traités une seule fois par la soude, donnèrent 3,5 gr. de sel de sodium du colorant. Celui-ci après purification par la soude et traitement par HCl fournit 2 gr. de colorant libre.

Avec deux équivalents de brome : Rendement en pseudo-produits : 58 gr. 9 à partir de 97 gr. de sulfocyanine; rendement en canarine, 2 gr. 5; en colorant libre, 1 gr. 9.

Avec trois équivalents de brome : 97 gr. sulfocyanure fournirent 40 gr. pseudo-produits, et ceux-ci 2 gr. de canarine.

Avec huit équivalents de brome : A partir de la même quantité il ne fut obtenu que 9 gr. 7 de pseudo-produits et une quantité presque nulle de colorant.

Avec un demi-équivalent de brome : Le rendement à partir de 97 gr. est de 21 gr. pseudo-produits.

Dans chacun des cas ci-dessus, en traitant le filtratum du colorant par HCl, il fut obtenu un corps jaune non colorant et dont on put au moyen de sulfure de carbone, extraire des quantités assez considérables de soufre libre. Cette substance se retrouvera également dans les eaux mères des essais subséquents.

Avec un équivalent d'HNO^3 : 97 gr. sulfocyanure fourniront 26 à 30 gr. pseudo-produits, et 2,3 à 3 gr. de colorant.

Avec un équivalent et demi d'HNO^3 (poids égal) : le résultat est sensiblement le même.

Avec deux équivalents et demi, le rendement tombe à 9 gr. 5 pseudo-produits, à partir de 100 gr. de sulfocyanine.

Avec une solution acide de peroxyde d'hydrogène à 3 %, le rendement es faible, et à peine supérieur si

l'on augmente artificiellement l'élévation de température. Il en est de même d'une solution presque neutre du même réactif.

Avec les persulfates de K et d'ammonium, les rendements sont faibles.

La comparaison des résultats analytiques obtenus lors des essais ci-dessus, montre pour les pseudo-produits des différences considérables dans la teneur en O et C. *Il est donc ainsi démontré que le processus n'est pas une réaction seule et unique, mais qu'il est constitué par un ensemble de réactions différentes.* En outre, et c'est là un point essentiel, la molécule renfermant une certaine quantité d'oxygène à l'état de constituant, la formule de Laurent et Gerhardt : $HC^3N^3S^3$, qu'on rencontre dans maint traité, ne *correspond pas même au corps qui forme la partie principale de ces produits.* Pour la même raison, *ces produits n'ont rien de commun avec le groupe sulfocyanogène.*

Passons maintenant à la Canarine même. Si, dans un exsiccateur bas, on place du sulfocyanure sec, et au-dessus, dans une capsule, du brome également sec, celui-ci disparaît. Le sulfocyanure se transforme en un corps jaune qui ne renferme plus que fort peu de sulfocyanure. Le rendement, après une purification se trouve correspondre au 3,9 % de la quantité de sel mise en expérience. — Si l'on introduit du sulfocyanure de potassium dans du bromure de soufre maintenu à une certaine température, modère ensuite la réaction, puis traite par l'eau, et extrait par CS^2 le soufre contenu dans le résidu insoluble ainsi obtenu, et si l'on fait digérer celui-ci dans la potasse caustique pour précipiter ensuite le colorant par la soude, on obtient un rendement en colorant d'environ 30 % du poids de sulfocyanure employé. Les résultats à l'analyse sont les suivants : H : 1,39 %; C : 21,35 %; N : 24,56 %; S : 49,91 %.

Ces essais montrent qu'en procédant par *voie sèche, le rendement se trouve sensiblement amélioré*, et que d'autre part la *constance de la température en même temps que son degré d'élévation jouent un rôle important.*

Ce sont ces considérants qui conduisirent au brevet allemand 101804. La canarine fut donc dès lors fabriquée industriellement, et en gros dans les établissements du Dr H. Flemming à Kalk, d'après le procédé suivant : on chauffe le sulfocyanure, dans un moulin à boulets, à une température de 150-180°, tout en mettant le moulin en action, on introduit peu à peu la quantité équivalente de chlore gazeux sec, correspondant à la réaction :

$$KSCN + Cl \quad \text{ou} \quad Ca(SCN)^2 + Cl^2$$

La poudre rouge brun ainsi obtenue, est ensuite lavée à l'eau, et le résidu chauffé avec de la soude diluée, à une température de 60°. On laisse refroidir, traite le résidu par de la soude à 1 ou 2 %. Un corps jaune pâle se dissout, tandis que le sel de sodium du colorant reste insoluble.

On peut obtenir à volonté, par un traitement approprié, le sel de sodium ou celui de potassium, qui, tous deux, donnent les mêmes résultats, à ceci près, que le sel de K, est autrement plus soluble que le premier.

La nuance la plus verte, et la plus belle s'obtient en teignant avec addition de carbonate de soude (10 % pour 2 % canarinesodium), tandis que l'addition de phosphate de Na, de sulfate de Na, et de NaCl pousse légèrement la teinte vers le rouge. Comme pouvoir colorant la canarine n'atteint en moyenne que la moitié de celui de jaunes tels que la primuline et la chloramine. En revanche, elle se distingue par une résistance extraordinaire aux acides, au savon, au foulon et aux lessives alcalines concentrées et chaudes.

Un rapport de M. Kurt Wolf, docteur en médecine, et *privat docent* au polytechnicum royal de Dresde, conclut à l'innocuité de la canarine.

Les analyses de produits préparés, à Kalk à des époques différentes, donnèrent les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
H	1,11 %	1,32 %	1,26 %	1,42 %.	1,32 %.
C	20,91	21,34	21,15	21,25	21,14
N	25,16	24,94	25,29	25,10	24,67
S	49,90	49,34	48,13	48,90	49,34
O	2,92	3.08	1,16	3.32	3,53

correspondant aux chiffres calculés pour la formule $H^6C^8N^8S^7O$.

L'action trop intense ou trop prolongée des alcalis se traduit par un abaissement du pour cent en soufre, comme quelques essais et analyses le démontrèrent.

Chauffé à 150-180°, en tube fermé, en présence de NaOH ou KOH, le colorant est détruit. Il en est de même avec les hydrosulfites alcalins et avec NH^3.

Chauffé plusieurs jours à 100°, dans un tube fermé, en présence d'eau, le colorant ne subit aucune modification; chauffé à 180°, il se transforme en un corps gris, tandis que le tube renferme, fortement comprimés, beaucoup de H^2S et un peu de CO^2.

HCl concentré, agit à 150-180° avec formation d'un corps possédant tous les caractères de l'acide cyanurique.

Chauffé à l'air, à 150-160°, le colorant ne perd qu'une quantité insignifiante de son poids.

Chauffé dans un tube à combustion, il se transforme selon les équations suivantes :

$$3H^6C^8N^8S^7O = 3H^2O + 6H^2S + 6CS^2 + 3S + 2C^9N^{12}$$

ou

$$3H^6C^8N^8S^7O = 3CS^2 + 3CSO + 3S + 9H^2S + 2C^9H^{12}.$$

L'acide nitreux reste, même en fort excès, sans action sur la canarine. H^2SO^4 concentré n'occasionne pas la formation de dérivé sulfoné. Son action équivaut plutôt à une purification : la composition du produit final est la même que celle du produit de départ. Peut-être y a-t-il cependant transposition moléculaire?

L'acide nitrique fumant attaque fortement le colorant, à la condition que celui-ci soit sous forme de poudre. En chauffant la solution nitro-sulfurique, il y a décoloration et léger dégagement de gaz.

L'anhydride acétique et l'acide acétique glacial sont sans action.

Les chiffres obtenus à l'analyse des sels de Na, et de K montrent, quoique trop élevés, que lors de leur formation, un tiers seulement de l'hydrogène contenu dans la molécule de colorant libre, est saturé par l'alcali. Cette partie des recherches, fut particulièrement difficile. L'auteur mentionne que des essais entrepris pour préparer les sels de Mg, Cu, Zn et Ag conduisirent à des résultats totalement différents, suivant la concentration et la manière de procéder.

Les caractères chimiques de la canarine obtenue en vertu du brevet 101806, et la manière dont elle se comporte, *démontrent la complète identité de ce colorant avec celui obtenu à partir des pseudo-produits.*

Un corps jaune prend naissance comme produit accessoire dans le procédé protégé par le brevet 101806, mais sa formation n'est pas due à un travail défectueux : *c'est un second produit de réaction* dont la formation absorbe 1/3 du sulfocyanure. Il possède, mais à un faible degré la réaction des sulfocyanures, contient de faibles quantités de H^2S, et à l'analyse présente une constitution variable; mais ces différences rentrent dans la limite de celles qu'autorise la préparation technique d'un corps.

Les recherches de l'auteur les conduisirent à adopter, pour ce composé, la formule $H^4C^8N^4S^2O$, car, chauffé en tube fermé en présence d'hydrosulfites, il se transforme en un corps qui offre une ressemblance frappante avec l'acide dithiomelanurenique, réaction qu'on peut schématiser dans l'équation.

$$H^4C^4N^4S^2O + H^2S = S + H^2O + H^4C^8N^4S^2$$

Chauffé en dessous de 100°, avec du sulfure d'ammonium, le corps jaune donne naissance à la thioammeline :

$$H^4C^8N^4S^2O + NH^3 = S + H^2O + H^5C^2N^5S$$

De ces faits, on doit conclure que le *procédé breveté de Kalk se compose des deux phases suivantes* :

I. $$XKSCN + XCl = XKCl + X(CNS)X$$

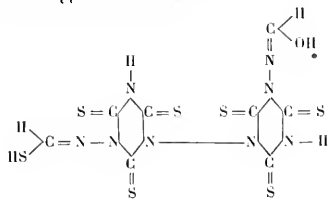
II. $$(CNS)^{12} + 6H^2O = H^6C^8N^8S^7O + H^4C^8N^4S^2O + COS + SO^2 + S.$$

Canarine libre. Corps jaune non colorant.

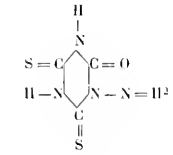
ou II'

$$(CNS)^{12} + 6H^2O = H^6C^8N^8S^7O + H^4C^8N^4S^2O + COS + H^2S^2O^3$$

L'auteur donne, pour les produits finaux, les formules développées suivantes :



pour la canarine, et



pour le corps jaune non colorant.

NOUVELLES COULEURS

Vert Neptune SG (*Badische*).

Ce nouveau colorant est présenté pour remplacer le *vert pour laine* S, quand les tons rabattus de celui-ci ne conviennent pas. La nuance du vert Neptune SG est en effet beaucoup plus vive par contre, il n'unit pas aussi bien que le vert S tout en étant, sous ce rapport, supérieur au vert lumière.

La solidité à la lumière et aux alcalis et par suite à la boue, est moyenne, aussi, dans certains cas, on aura intérêt à employer des mélanges de vert Neptune SG et de vert pour laine S, l'unisson et la résistance à la boue y gagneront. La combinaison avec les violets acides permettra d'obtenir des nuances bleu marine, d'un bas prix, tout en étant belles.

La solidité au lavage et au foulon ne dépasse pas celle des colorants de ce genre, elle est moyenne, toutefois la résistance à l'eau est assez bonne pour que la couleur puisse supporter un fort décatissage.

Le vert Neptune teint la laine sur bain neutre et bain acide; les vases en cuivre ternissent un peu la nuance. Le colorant convient aussi pour la soie et à l'impression de la laine et de la soie. Le rongeant au zinc permet d'avoir des blancs, le sel d'étain change peu la couleur.

Vert diamant S.S (*Bayer*).

(*Échantillon n° 41.*)

C'est un colorant pour laine que l'on peut chromer après teinture. Celle-ci s'effectue sur bain de sulfate de soude (10 % calciné) et d'acide acétique ou mieux d'acétate d'ammoniaque (3 %) dans ce cas, pour les nuances foncées, on ajoute quelque temps après le commencement de la teinture, 2 % acide acétique.

La teinture terminée, on passe en bichromate de potasse (1,5 %).

L'échantillon n° 41 a été teint avec 5 % de colorant.

Bleu solide diamine CG (*Casella et Manuf. lyon.*)

Colorant pour coton dont les propriétés sont les mêmes que celles du bleu solide diamine C, dont il ne se distingue que par sa nuance un peu plus intense. La solidité à la lumière et l'unisson des teintes sont donc bons. La teinture s'effectue sur bains de carbonate de soude (0,5 à 1 % de sel calciné) et de sulfate de soude (5 à 10 à 20 % de sel calciné).

Noir Saint-Denis B (*Soc. Saint-Denis*).

(*Échantillon n° 13.*)

Voir *R. G. M. C.*, t. 6, p. 105.

GRIS D'ALIZARINE A L'ACIDE G (*Meister*).

(*Échantillons nos 44 et 45*).

Nous avons déjà parlé de ce colorant (*R. G. M. C.*, **5**, p. 247) qui pour la teinture de la laine s'emploie sur chrome ou non. Les échantillons nos 44 et 45 permettent d'apprécier le changement de nuance produit par le chromage. La teinture a été effectuée au bouillon avec 2 % de colorant, 20 % sulfate de soude et 5 % acide acétique à 8° B. Après 1/2 heure d'ébullition, on ajoute 2 % d'acide sulfurique et fait encore bouillir 1/2 heure. Pour chromer, on met alors dans le bain 1,5 % de bichromate et maintient l'ébullition 1/2 heure.

INDOCHROMINE (*Sandoz*).

(*Échantillons du supplément.*)

Voir *R. G. M. C.*, t. **3**, p. 90.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

TÉTRAMÉTHYLDIAMINOBENZHYDROL (Sur les produits de condensation du) avec quelques amines primaires aromatiques à position para occupée, par MM. **A. GUYOT** et **GRANDERYE** (*Comptes rendus*, **134**, p. 549).

Les auteurs pensaient que la liaison s'établirait en ortho vis-à-vis du groupe NH^2, ainsi que le faisait prévoir une observation due à M. Nœlting; la condensation s'est effectuée dans des conditions identiques à celles indiquées, mais les résultats ont été tout autres. L'étude a porté sur la *p*-nitraniline, l'acide sulfanilique et la *p*-phénylène-diamine; on a opéré en milieu chlorhydrique dilué, et on a obtenu des corps de condensation anormale : leucoauramine et azométhiniques.

La *p*-nitraniline donne d'abord le phényl-leucoauramine *p*-nitrée, puis la base suivante :

$$CH^3\rangle N-C^6H^4.CH=N-C^6H^4-NO^2$$
$$CH^3 \quad 4 \quad\quad 1 \quad 1 \quad\quad 4$$

L'acide sulfanilique et le *p*-phénylène-diamine donnent, sans passer par les leucoauramines correspondantes, des bases ayant même formule que celle obtenue avec la *p*.-nitraniline, dans lesquelles le groupe NO^2 est remplacé, soit par SO^3H, soit par NH^2.

O. B.

SULFURES (Action des) des sulfites et des hydrosulfites sur les matières colorantes azoïques nitrées, par MM. **ROSENSTIEHL** et **SUAIS** (*Comptes rendus*, **134**, p. 553).

Dans l'action ménagée d'une solution alcaline de glucose sur les matières colorantes azoïques nitrées, le groupement $-N=N-$ est respecté, tandis que seul le groupe NO^2 est attaqué. Deux molécules du corps nitré perdent trois atomes d'oxygène sur les quatre unis à l'azote, et il se forme un dérivé d'azoxyamine.

Le quatrième atome d'oxygène résiste à tel point que, quand on réussit à l'enlever, la matière colorante elle-même est détruite par scission de la molécule azoïque : on obtient ainsi les azoamines libres correspondantes. Comme il y a quelque intérêt pratique à agir sur le groupe nitré seul sans défaire le groupe azoïque, les auteurs ont étudié l'action de quelques réducteurs.

Avec les sulfures, la réaction est très complexe, sauf avec les bisulfures qui, à froid et en solution alcaline, donnent un amido dérivé et un hyposulfite.

Les sulfites respectent le groupe NO^2 et attaquent le groupe $-N=N-$, aussi bien dans les dérivés ortho que dans les méta et les para. Mais avec les dérivés d'azoxyamines, seuls les dérivés de paraazoxyamines sont attaqués; en particulier, les auteurs ont obtenu la parazoxyorthotoluidine.

$$O(N.C^6H^3(CH^3).NH^2)^{2,3}.$$
$$(3) \quad\quad (4) \quad (1)$$

Les composés qui résistent aux sulfites, même à chaud, sont aisément attaqués par les hydrosulfites. On a pu préparer ainsi, avec de meilleurs rendements qu'avec les méthodes jusqu'ici employées, la méta-azoxyaniline, la méta-azoxyorthotoluidine et la méta-azoxyparatoluidine. O. B.

MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES ORTHONITRÉES (Réduction des) production de dérivés substitués du phényl-pseudo-azimidobenzol, par MM. **ROSENSTIEHL** et **SUAIS** (*Comptes rendus*, **134**, p. 606).

Que le réducteur soit la solution alcaline de glucose ou d'un sulfure, on n'obtient qu'un seul produit. La réaction est générale; elle a été constatée sur l'orthonitraniline et les orthonitrotoluidines substituées dont on a copulé les diazodérivés avec le phénol, l'acide salicylique, la résorcine, les naphtols α et β et leurs dérivés sulfoniques.

Pour en préciser le sens, les auteurs ont particulièrement étudié les transformations du dérivé phénolique de la paratoluidine orthonitrée

$$C^6H^3(CH^3)(NO^2)N=NC^6H^3(OH).$$
$$4 \quad 2 \quad 1 \quad 1 \quad 4$$

La réduction se fait en deux temps, sans que le groupe azoïque soit disloqué, ce qui distingue ces composés des dérivés méta et paranitrés correspondants. Ces corps ne renferment plus le groupe $-N=N-$ caractéristique de la matière colorante, car ils sont incolores. Le composé étudié par MM. Rosenstiehl et Suais subirait les transformations suivantes :

$$C^7H^6\langle^{N=N.C^6H^3(OH)}_{NO^2} \rightarrow C^7H^6\langle^{N}_{N}\rangle N.C^6H^3(OH)$$
$$\rightarrow C^7H^6\langle^{N}_{N}\rangle N.C^6H^3(OH)$$

Ce dernier composé est le produit de substitution du phénylazimidobenzol de Gattermann et Wichmann, qui lui-même est le dérivé phényline du pseudo-azimidobenzol de Ladenburg. O. B.

HEXAOXYAURINETRICARBOXYLAMIDE.— Contribution à la connaissance de l'acide gallamique. Par M. **SCHELL** (*Bull. Soc. indust. Rouen*, 1901, p. 839, n° paru en avril 1902).

M'inspirant des récents travaux de M. Liebermann (1), en ce qui concerne l'influence de l'accu-

(1) *Berichte* **34**.

mulation des groupes hydroxyles dans les dérivés pyrogalliques et méthyle-pyrogalliques des aurines, au sujet du déplacement de la nuance de ces matières colorantes vers la partie bleue du spectre, par suite de l'accumulation des groupes hydroxyles, il m'a paru intéressant de préparer l'acide hexaoxyaurinetricarboxylique pour en étudier également l'influence du groupe carboxyle.

Je me suis servi dans ce but des données énoncées dans le brevet allemand, n° 49970 de la maison J. R. Geigy de Bâle, en remplaçant dans la préparation du violet au chrome l'acide salicylique par l'acide gallique. Théoriquement, on devait prévoir l'acide hexaoxyaurinetricarboxylique avec des propriétés tinctoriales prononcées, et ayant, suivant les résultats obtenus par M. Liebermann, au moyen de l'Eupittone déséthérifiée, une nuance bleue.

J'ai préparé intermédiairement le dérivé digallométhanique en condensant :

24,5 d'acide gallique ;
10. d'aldéhyde formique 30 % ;
80. Acide chlorhydrique concentré

au bain-marie, jusqu'à ce que les cristaux soyeux de l'acide gallique se soient transformés en une poudre sableuse verdâtre. On verse ensuite dans l'eau, lave à l'eau bouillante et sèche. Ce produit insoluble dans l'eau se produit dans les alcalis caustiques avec une couleur brune.

18 gr. de ce produit digallométhanique sont alors mélangés intimement avec

7 gr. d'acide gallique cristallisé et introduit en refroidissant dans un mélange préalablement fait de :

90 gr. d'acide sulfurique conc. ;
9 gr. de nitrite de soude ;

la masse s'échauffe, se boursoufle sans dégagement de vapeurs rutilantes et on laisse ainsi réagir à température ordinaire, en agitant fréquemment, pendant quelques heures jusqu'à cessation apparente de réaction. Le mélange sulfurique ci-dessus a alors une couleur brun rougeâtre. On verse dans environ dix fois le volume d'eau, fait bouillir, filtre et extrait le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, filtre et sèche. A ma grande surprise, la substance obtenue ne présentait aucun des caractères colorants que la théorie pouvait laisser prévoir pour le produit supposé. Difficilement soluble ou presque insoluble dans l'eau, il se dissout dans les alcalis caustiques avec une couleur olive sale, qui ne change pas par l'ébullition ; en même temps, il est pour ainsi dire privé complètement de la faculté de teindre les mordants métalliques.

Pour vérifier ce résultat extraordinaire et contradictoire à la théorie, j'ai condensé dans les conditions identiques l'acide gallamique, l'amide de l'acide gallique. Nous savons que cette substance est considérée comme :

et il n'est peut être pas inutile de rappeler ici les principaux faits, qui ont aidé à définir la formule du gallamide.

Le travail de M. Schiff (1) nous donne quelques résultats d'analyses exécutées démontrant la formule

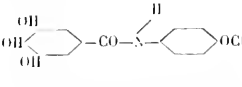
+ 1 1/2 Aq, pour le produit cristallisé, et

pour le produit anhydre.

En traitant l'acide digallique (tamisé) par l'ammoniaque (2) on obtient du gallate d'ammonium. Ce gallamide ne donne ni avec les alcalis ni avec les acides, des sels. Si on traite le gallamide avec de l'alcali à chaud, ce corps est décomposé et nous donne du gallate de soude et de l'ammoniaque.

Tout récemment alors MM. Gausser et Gachur (3) ont étudié les produits de condensation du gallamide avec les éthers du *p*.-amidophénol.

Ils ont obtenu les anilides de la constitution suivante :



etc.

J'ai donc préparé d'abord suivant les données ci-dessus le produit digallamométhanique ; il se distingue du produit digallométhanique en ce que sa couleur est légèrement rosée, et qu'il se dissout dans les alcalis en brun avec une légère fluorescence rose.

18 gr. de ce produit ont donc été mélangés avec 9 gr. d'acide gallamique et introduits dans le mélange nitroso-sulfurique de 90 gr. d'acide sulfurique concentré et 7 gr. de nitrite de soude.

La condensation se passe d'une façon absolument analogue à celle de l'acide gallique, mais le mélange obtenu présente une coloration rouge violacée très intense. On verse après réaction dans l'eau, extrait à l'eau bouillante, filtre et sèche. Ce produit, qui représente probablement l'hexaoxyaurinetricarboxylamide se distingue d'une façon frappante du dérivé gallique, en ce sens qu'il se dissout dans les alcalis avec une belle couleur *bleu* intense et répond donc par ce fait aux prévisions qu'on pouvait en avoir suivant les travaux de M. Libermann concernant l'hexaoxyaurine.

Tout en étant insoluble dans l'eau à l'état libre, son sel de soude qui est bleu teint les mordants métalliques d'une façon très nette en des teintes bleutées. Ce colorant est sans valeur industrielle et je n'ai pu le transformer en dérivé soluble, ni par le bisulfite ni par sulfonation.

Sans passer par le dérivé digallamométhanique, ce corps peut aussi être obtenu par l'oxydation directe au moyen du nitrite de soude d'un mélange d'acide gallamique, d'acide sulfurique et d'alcool méthylique ou d'aldéhyde formique, dans les proportions indiquées par le D.R.P. n° 49970.

En raison de cette différence surprenante du dérivé gallique et du dérivé gallamique, il m'a paru inté-

(1) *Berichte*, **18**. p. 488.
(2) *Berichte*. **15**, p. 2592.
(3) *Journ. für pratische Chimie*, 1901, n° 2.

ressant de transformer ce dernier en son dérivé carboxylique suivant les procédés de saponification connus.

La soude ou potasse caustique conduit le mieux au but, soit par une ébullition prolongée, soit même par un simple contact de plusieurs jours. Sous l'action de ces agents le produit gallamique d'abord bleu, prend son dégagement d'ammoniaque, successivement une ceinture bleu verdâtre, vert russe, pour passer au vert brun et enfin à l'olive état, dans lequel il présente des réactions identiques au produit gallique.

Cette transformation du dérivé gallamique en son dérivé gallique nous donne donc une nouvelle preuve de constitution de l'acide gallamique.

Mais en même temps, la différence essentielle des deux dérivés, au point de vue de la couleur nous apprend que le dérivé gallique ne doit probablement pas présenter l'acide hexaoxyaurinetricarboxylique prévu. Les groupes carboxyles libres doivent dans ce cas entraîner à des condensations ou enchaînements ultérieurs qui détruisent les propriétés des groupes hydroxyles en ortho, et qu'il serait intéressant d'étudier.

ANILINOMALONIQUE (Sur l'ester de l'acide et ses dérivés, par **M. CONRAD** et **H. REINBACH** (*Ber.*, **35**, p. 511).

Sous ce titre, les auteurs publient une suite de recherches relatives à la préparation et aux propriétés de cet ester, de l'acide même, et de ses sels, de l'amide, de dérivés substitués organiques, de dérivés d'addition avec des esters acides non saturés, de dérivés bromés correspondants; enfin ils exposent leurs expériences sur la manière dont l'ester anilinomalonique se comporte sous l'influence de la chaleur, et par lesquelles ils obtinrent, d'une part l'ester méthylique de l'acide indoxylique, et d'autre part, un dérivé de la **2.5** diacipipérazine.

Les auteurs ajoutent que ce n'est qu'une fois ce travail terminé qu'ils ont eu connaissance du brevet 282083 de la *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, concernant la préparation de nouveaux dérivés de la pipérazine, de colorants et de dérivés leuco de l'indigo, en chauffant à 200° les esters acylanilinomaloniques.

M.-A. D.

AZOÏQUES (Colorants), à partir de la méthylphénylglycine, par **J. MAI** (*Ber.*, **35**, p. 576).

Sur la proposition de l'auteur, MM. R. Kahn et W. Heimann ont étudié l'action des diazoïques sur la méthylphénylglycine. Ce corps fournit des colorants très bien caractérisés, et qui se distinguent de ceux obtenus de sa proche parente la diméthylaniline, par une plus grande solubilité ainsi qu'une plus grande résistance aux lavages, propriétés dues à la présence du groupe carboxyle. Comme en solution dans l'acide chlorhydrique, la méthylphénylglycine, même à froid, se décompose lentement avec dégagement d'acide carbonique, cela au bout d'un certain temps, son emploi doit se borner aux cas où la réaction s'accomplit relativement vite.

Les auteurs ont étudié les colorants obtenus par combination avec le chlorure de diazobenzène, les acides para- et méta-diazobenzène sulfoniques, l'acide paradiazobenzoïque, et le chlorure de tétrazodiphényle, où une molécule seule prend part à la réaction, tandis que le second groupe diazoïque est éliminé sous l'influence de l'alcool.

La phénylglycine, que les auteurs préparent d'après la méthode de Hausdörfer, mais en modifiant la durée de la réaction, qu'ils abaissèrent avantageusement de 40 à 25 minutes, et en modifiant la façon dont ils précipitent ce corps de la solution chlorhydrique, également au moyen d'ammoniaque, fut copulée avec les mêmes diazoïques que ci-dessus.

M.-A. D.

LEUCAURAMINES (Synthèses de arylées, par **R. MOHLAU** et **M. HEINZE** (*Ber.*, **35**, p. 358).

L'auteur, dans de précédents articles (*R. G. M. C.*, 1900, p. 167; 1901, p. 142 et 302), a exposé la synthèse de leucauramines qui contiennent les restes isorosinduline et de composés aminoazoïques à la place du groupe amine, en unissant ces corps au tétraméthyldiaminobenzhydrol. On était donc en droit d'attendre la formation de leucauramines substituées par l'action d'amines primaires sur cet hydrol. Cette réaction a lieu, en effet, avec les amines aromatiques, déjà à la température ordinaire, et mieux, en chauffant au bain-marie, avec élimination d'eau, et les amines aliphatiques se comportent d'une manière absolument indifférente.

Comme cette synthèse a pour origine la mobilité d'un atome d'hydrogène du groupe amine, il paraissait vraisemblable que la même réaction ait lieu avec les amines acides; seul, parmi les composés de cette classe étudiés jusqu'ici, l'urée remplit ces conditions.

Une seconde synthèse de leucauramines arylées repose sur la faculté du groupe NH^2 chez la leucauramine ordinaire, de se laisser remplacer par les restes d'amines aromatiques primaires, avec élimination d'ammoniaque.

La scission par les acides, qui est la caractéristique des leucauramines (soit la coloration bleue sous l'influence de l'acide acétique), et qui repose sur la formation d'un sel basique du tétraméthyldiaminobenzhydrol du type ammoniumquinoïde, est également propre à tous ses dérivés.

Dans un second article, faisant suite à celui-là : *Sur quelques nouvelles réactions des leucauramines* (*Ber.*, **35**, p. 375 . R. Möhlau, M. Heinze et R. Zimmermann rappellent que la leucauramine est, par oxydation, partiellement transformable en auramine, que, par l'action des acides, elle est scindée en ammoniaque et tétraméthyldiaminobenzhydrol, et, comme on vient de le voir, qu'elle est transformable en leucauramines arylées; ils décrivent ensuite quelques nouvelles transformations de ce corps et des leucauramines arylées sous l'action du soufre, de l'hydrogène sulfuré, du sulfure d'ammonium et du sulfure de carbone.

M.-A. D.

PHÉNYLNAPHTACRIDINE (Sur des dérivés de la, par **F. ULLMANN, N. A. RACOVITZA** et **M. ROZENBAND** (*Ber.*, **35**, p. 316).

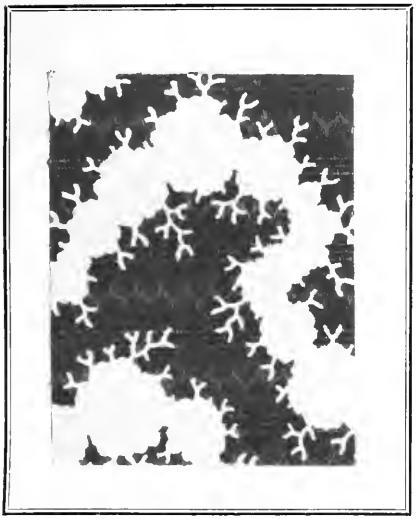
Dans les articles précédents (*R. G. M. C.*, 1900, 201), Ullmann a montré qu'en fondant avec le β-naphtol les produits de condensation de la paratoluidine et de la *m.*-toluylènediamine avec la formaldéhyde, on obtenait des dérivés de l'acridine. En remplaçant la formaldéhyde par la benzaldéhyde, les auteurs obtiennent à présent les phénylnaphta-

SUPPLÉMENT A LA
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

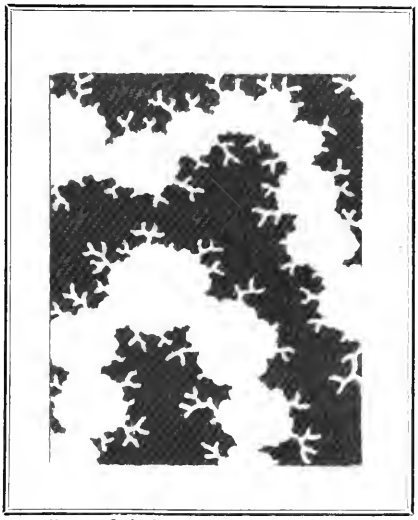
N° 66 TOME VI. 1er Juin 1902.

FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES, CI-DEVANT SANDOZ

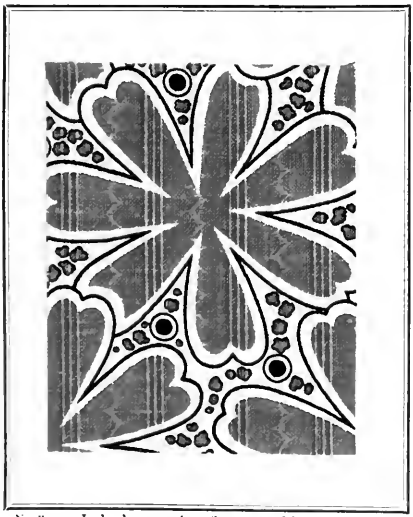
INDOCHROMOGÈNE S



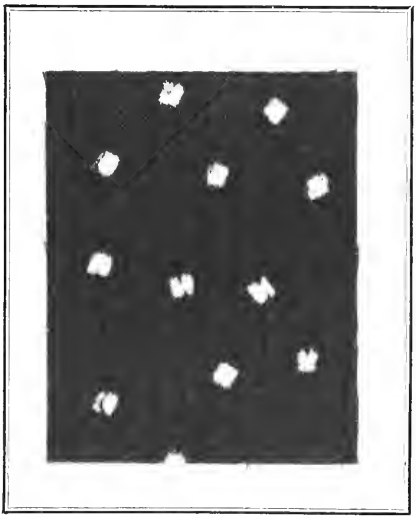
N° 1. — Indochromogène S sur tissu fantaisie.



N° 2. — Indochromogène S sur tissu laine.

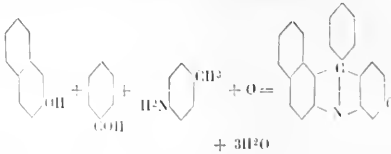


N° 3. — Indochromogène S en combinaison avec le Noir réduit.



N° 4. — Indochromogène S avec enlevage.

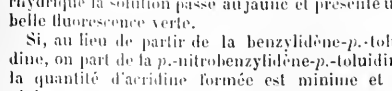
cridines correspondantes; ainsi à partir de la *p.*-toluidine :



$$+ 3H^2O$$

La 2'-méthyl 9-phényl **1.2** naphtacridine ainsi formée se présente en cristaux d'un jaune pâle, fusibles à 213°, assez facilement solubles dans le benzène et moins dans la ligroïne. La solution alcoolique presque incolore possède une faible fluorescence bleue; par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique la solution passe au jaune et présente une belle fluorescence verte.

Si, au lieu de partir de la benzylidène-*p.*-toluidine, on part de la *p.*-nitrobenzylidène-*p.*-toluidine, la quantité d'acridine formée est minime et on obtient presque exclusivement un *p.*-nitrobenzol-β-dinaphtyloxyde identique à celui de Zenoni. La *p.*-toluidine est là, en effet, mise en liberté, tandis que deux molécules de β-naphtol s'unissent à la *p.*-nitrobenzaldéhyde régénérée avec élimination d'eau :



La formation d'acridine à partir de la benzylidène *m.*-toluylènediamine, sous l'action de β-naphtol, est sans contredit celle qui présente la réaction la plus nette, en même temps que celle qui fournit le produit le plus pur. Le dérivé leuco qui se forme d'abord avec un rendement de 93,5 % de la théorie, s'oxyde lentement à l'air. On opère facilement cette oxydation au moyen de chlorure ferrique; le chlorhydrate formé traité par l'ammoniaque donne la base, qui, recristallisée dans l'aniline, se présente sous forme de belles aiguilles jaune-citron, difficilement solubles dans l'alcool avec coloration jaune et fluorescence verte, et fusibles à 276°.

On obtient assez facilement le même corps par l'action du β-naphtol sur le tétraaminoditolylphénylméthane, mais cette méthode est moins avantageuse que la précédente.

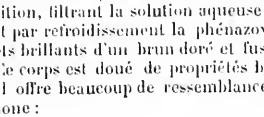
Par l'action d'anhydride acétique en présence d'acétate de soude anhydre sur le produit d'oxydation, on obtient la 2-méthyl 3'-acétamino 9'-phényl **1.2**-naphtacridine en aiguilles jaune pâle, fusibles à 265°.

Les dérivés acétylés de la phénylacridine, sous l'action du sulfate de diméthyle donnent aussi les méthyl-sulfates correspondants. Le chlorure de 2'-10-diméthyl-3-acétamino-9-phényl-**1.2**-naphtacridinium s'obtient de cette façon; le carbinol, base de ce corps, qui doit d'après la proposition de Hantzsch recevoir la désignation de **2** 10-diméthyl-3-acétamino-9-phényl-**1.2**-naphtacridol, prend naissance à partir de ce chlorure par l'action de l'ammoniaque.

M.-A. D.

AZOXONE (Sur l') la plus simple, par **F. KEHRMANN** et **A. SAAGER** (*Ber.*, **35**, p. 341).

La phénazoxone, substance mère de la résorufine et de la gallocyanine, s'obtient très bien par oxydation de la phénoxazine dissoute dans l'acide glacial, avec dix fois la quantité théorique d'une solution aqueuse de chlorure ferrique. La solution, d'abord incolore, passe au violet rouge et contient le chlorure peu stable de phénazoxonium. Diluant alors avec de l'eau, et chauffant quelques minutes à l'ébullition, on voit la couleur passer au bleu sale, puis au vert, enfin au brun rouge avec formation d'un faible précipité. En extrayant plusieurs fois celui-ci au moyen de benzène, évaporant à siccité, dissolvant ce résidu dans l'alcool, puis versant cette solution dans l'eau, ensuite en chassant l'alcool par l'ébullition, filtrant la solution aqueuse à chaud, on obtient par refroidissement la phénazoxone pure en feuillets brillants d'un brun doré et fusibles à 216-217°. Ce corps est doué de propriétés basiques faibles; il offre beaucoup de ressemblance avec l'aposafranone :



Phénazoxone. Aposafranone.

M.-A. D.

NAPHTACRIDINE (Sur les 3'-alcoylamino-9-phényl-1.2), par **F. ULLMANN, M. ROZENBAND, B. MUHLHAUSER, E. GRETHER** (*Ber.*, **35**, p. 326).

On obtient ces produits de la même façon que ci-dessus, en général assez nettement et avec des rendements satisfaisants en partant des *m.*-diamines alcoylées. La 3'-diméthylamino-9-phényl-**1.2**-naphtacridine teint le coton mordancé en rouge bleuté, la 2'-méthyl-3'-méthylamino-9-phényl-**1.2**-naphtacridine, la 2'-méthyl-3'-éthylamino-9-phényl-**1.2**-naphtacridine en orange, la 2'-méthyl-3'-diméthylamino-9-phényl-**1.2**-naphtacridine et la 2'-méthyl-3-diéthylamino-9-phényl-**1.2**-naphtacridine en rouge orange, enfin la 2'-méthyl-3'-benzylamino-9-phényl-**1.2**-naphtacridine en jaune orange.

M.-A. D.

FIBRES TEXTILES

TISSUS DE COTON (Affaiblissement des) par différentes opérations courantes dans les fabriques d'indiennes, par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1902, p. 33).

Le tissu employé est le 75 P 26 fils alsacien. Les résultats représentent la moyenne de 20 essais en chaine.

	Résistance.
1. Tissu blanc	100
2. Suspension d'un mois dans un étendage à fixer les mordants	98
3. Suspension d'un mois dans un étendage chaud (séchoir	96
4. Suspension d'un mois dans un seehoir de laine	96
5. Suspension d'un mois à l'air et à la pluie	98
6. Vingt passages à une machine à laver «la pot»	96
7. Savon bouillant (Marseille) 2 gr. par litre, 6 heures	104
8. Savon bouillant (Marseille) 2 gr. par litre, 12 heures	99
9. Dix passages consécutifs à un cylindre d'apprêt (=20 écrasements)	80

10.	Dix passages consécutifs à un cylindre d'apprêt, plus un lavage	78
11.	Échantillon mouillé et séché au tambour vingt fois de suite	97
12.	Passage 30 minutes en sel de soude Solvay, 10 gr. par litre au bouillon	100
13.	Chlorage au tambour avec 5 % hypochlorite de chaux à 7° B., puis passage en sel de Solvay bouillant, 10 gr. par lit., 30 m.	100
14.	Le même chlorage fait deux fois de suite, même passage en sel de Solvay	98

Conclusions. — L'affaiblissement constaté au cours de ces essais, sauf pour l'échantillon cylindré, reste dans des limites insaisissables en dehors de l'emploi du dynamomètre.

NOTE. — Expérience N° 9 refaite : Après 10 écrasements le tissu a offert une résistance de 92.

Action d'une machine continue à laver sans tension.

Vingt passages sur la machine ont donné l'affaiblissement suivant sur une pièce de satin :

La résistance primitive est représentée par 100.

	Chaîne.	Trame.
Première expérience	88	82
Deuxième expérience	86	96

MESURES DYNAMOMÉTRIQUES (Action de l'état hygrométrique du coton sur la résistance des tissus au dynamomètre), par M. **ALBERT SCHEURER** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1902, p. 34).

Dans la note que j'ai présentée à la Société industrielle, en mars 1901, sur le degré de précision que l'on peut atteindre dans les essais dynamométriques appliqués à un tissu de coton, j'ai omis d'insister sur la nécessité, bien connue, de laisser séjourner les échantillons destinés aux essais pendant un certain temps dans un local tempéré avant de les soumettre à leur résistance à l'épreuve.

Voici quelques expériences qui peuvent donner une idée des différences que l'on s'exposerait à obtenir dans les résultats d'essais faits en dehors de toute précaution quant à l'état hygrométrique de la fibre :

	Résistance.
1re série. Tissu tel quel	100
— humide	105
— séché au tambour et encore chaud.	88
2e série. Tissu tel quel	100
— humide au toucher	106
— séché au tambour et encore chaud.	85
3e série. Tissu tel quel	100
— humide au toucher	104
— mouillé	103
— séché au tambour	86
— mouillé	103

Résultats. — On est frappé de la faible différence entre la résistance du tissu humide et celle du tissu mouillé.

Par contre, la diminution de résistance qui se manifeste dans les échantillons secs est très considérable.

Il s'ensuit que le tissu sec offre, au fur et à mesure de son hydratation, une série d'accroissements de résistance, d'abord très rapides, et qui se ralentissent lorsqu'ils approchent d'un maximum coïncidant avec un degré d'humidité manifeste au toucher.

Conclusions. — Les essais dynamométriques pratiqués sur des tissus de coton réuniront les meilleures conditions de régularité lorsqu'ils seront faits sur des échantillons humides ou mouillés.

En prenant comme unité, dans les essais précédents, les résultats fournis par le tissu humide au toucher, on obtient le classement suivant :

	1re expér.	2e expér.	3e expér.
Tissu humide	100	100	100
— mouillé	99		99
— tel quel	95	94	96
— séché au tambour.	84	80	82,5

MERCERISAGE

MERCERISAGE DU COTON (Mesures des efforts développés par les tissus de coton pendant certaines phases du mercerisage), par M. **HENRI GROSHEINTZ** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1902, p. 30).

Manière d'opérer.

On a découpé des bandes de calicot 68 portées 20 fils ayant 5 centimètres de largeur en trame et une longueur suffisante en chaîne pour qu'il reste exactement 10 centimètres entre les deux mâchoires du dynamomètre. On assujettit bien exactement la bande de calicot entre les deux mâchoires, de manière que, sous une très légère tension, l'aiguille du dynamomètre ne dévie guère du 0, puis, au moyen d'une baguette de verre, on imprègne de soude la bande de calicot, et on observe ce qui se passe, car la réaction n'est pas immédiate.

Tableau des mesures observées sur du calicot 68 × 20.

Concentration de la soude.	Kil. indiqués au dynamomètre.	Temps pendant lequel l'aiguille du dynamomètre avance.
	k.	min.
1. Soude à 38° telle	5,3	4
2. Soude à 38° 90 c.c. Eau 10	5,0	5
3. Soude à 38° 80 c.c. Eau 20	4,2	5
4. Soude à 38° 70 c.c. Eau 30	4,0	5
5. Soude à 38° 60 c.c. Eau 40	3,5	5
6. Soude à 38° 50 c.c. Eau 50	3,0	5

Tous ces échantillons ont été lavés sur le dynamomètre et, après lavage suffisant, l'aiguille est toujours revenue au 0.

Ainsi nous trouvons que pour l'imprégnation en soude à 38°, le dynamomètre indique 5 k. 300 pour un écartement de 10c/m. Du reste, comme l'ont prouvé des essais ultérieurs, la longueur de la bande n'a aucune importance. Pour un *même tissu*, que l'écartement des mâchoires du dynamomètre soit de 10, 25 ou 50 centimètres, l'indication du dynamomètre restera constante.

Calcul de l'effort de traction exercé entre les pinces d'une rame.

Nous avons vu plus haut que l'effort exercé sur le dynamomètre par une bande de calicot 68 × 20 de 5c/m de largeur en trame était de 5 k. 3 pour la chaîne avec de la soude à 38°.

Or, dans 1 mètre = 100 centimètres, il y a $\frac{100}{5} = 20$ bandes de 5c/m qui, à raison d'un effort

développé de 5 k. 3 par bande, donneront un effort total $20 \times 5{,}3 = 106$ kilos par mètre courant à répartir sur les deux chaînes de la rame.

Note. — J'ai supposé, pour ce calcul, que les efforts développés par la chaîne et la trame étaient pareils, mais, en pratique, la trame étant faite d'un fil différent de celui de la chaîne, le résultat sera un peu différent, mais le principe reste le même.

Tableau des mesures observées sur différents tissus.

On a opéré comme pour le 68×20 : des bandes de différents tissus ayant 5 centimètres de largeur en trame, tendues sur le dynamomètre, et imprégnées de soude 38° ont fourni les résultats suivants pour les efforts développés sur la chaîne :

Nature du tissu.	Kil. indiqués au dynamomètre.
Organdi	2,0
Toile parisienne	5,0
Calicot 68×20	5,3
Cretonnette 75×26	6,5
Satin Alsace { chaîne	4,0
Satin Alsace { trame	2,2
Cretonne 16 k.	6,5
Gobelin (meuble)	7,0

Limite de l'action mécanique de la soude 38°.

Si l'on tend préalablement à sec une bande de calicot 68×20 de 5 centimètres de largeur, de façon à amener l'aiguille du dynamomètre à 5 kilos, et qu'on l'imprègne ensuite de soude à 38°, on constate que l'aiguille monte à 8 kilos; il n'y a donc, dans ce cas, que 2 k. 7 d'augmentation au lieu de 5 k. 3.

Si l'on tend le tissu préalablement à 8 kilos, et qu'on l'imprègne de soude, l'aiguille du dynamomètre ne dépassera pas 8 kilos. Dans ce dernier cas, il n'y a plus d'augmentation d'effort, c'est donc la limite de l'action mécanique de la soude.

Conclusions.

1° L'effort exercé par un même tissu sur les pinces d'une rame est à peu près proportionnel à la concentration de la soude.

2° L'effort exercé sur les pinces d'une rame est variable suivant la nature et le poids du tissu.

3° Une tension préalable suffisamment forte du tissu sur rame, avant imprégnation en soude, n'est plus augmentée par cette imprégnation.

MERCERISAGE DU COTON (Annulation des brevets allemands 85564 et 97664 Thomas et Prévost (1).

Le *Patentamt* a annulé le brevet additionnel 97664 pour cause de non-priorité. Le tribunal a confirmé cette décision le 24 janvier 1902, mais pour d'autres considérations juridiques. D'après les motifs invoqués par le tribunal, le brevet devrait déjà être nul par ce fait que le procédé pécherait par son vice de forme essentiel anéantissant toute validité du brevet. En effet, au début, les inventeurs demandaient à faire breveter une « modification du procédé de l'énoncé du brevet principal consistant à traiter les textiles végétaux en pièces ou en écheveaux, sans tension, avec des bases ou des acides, à les étendre, encore imprégnés de la solution, à leurs dimensions primitives et à les laver ensuite, à l'état tendu, jusqu'à diminution de la tension intime de la fibre ». Cet énoncé fut adopté le 13 mars 1895, d'où les demandes d'opposition d'un grand nombre de maisons, oppositions qui furent rejetées en première instance le 16 septembre 1896. Les opposants en appelèrent, s'appuyant sur le brevet anglais 4452 (1890) qui décrit non seulement le traitement en soude de matières tendues, mais aussi ce traitement à l'état non tendu, mais avec extension immédiate des matières imbibées encore humides. A la suite des débats de l'instance d'appel, l'exposé du brevet (description, objet et dessin) fut complètement modifié et c'est sur ces modifications que l'appel des opposants a été rejeté et que le brevet a été accordé le 18 mars 1898, son objet étant celui de l'énoncé indiqué plus haut. Il ressort donc de ceci que le brevet a été accordé sur d'autres bases que celles qui avaient été exposées primitivement. Or, d'après la jurisprudence, c'est le procédé énoncé qui forme l'hypothèse indispensable pour la délivrance d'un brevet de bonne validité. Si, dessus il y a désaccord entre l'énoncé publié et celui adopté, qui comprend l'objet tout entier du brevet, celui-ci ne peut pas être considéré comme ayant été valablement accordé. L'auteur conclut que bien que le § 10 de la loi sur les brevets ne prévoit pas ce cas, il n'y a aucun doute qu'un brevet entaché d'un vice originaire formel important peut et doit être déclaré nul. De.

(1) *Chem. Zeit.*, n° 31, p. 332.

BLANCHIMENT

NOTE sur un nouvel appareil à chlorer à la vapeur, par M. **JOS. DÉPIERRE** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 510).

L'action du chlorure de chaux, employé pour obtenir un bon blanc sur les fibres textiles, est très variable, et dépend des divers modes employés pour décomposer ce sel. On emploie soit la chaleur, soit des acides, soit les deux combinés.

L'acide sulfurique très étendu dégage de l'acide hypochloreux, mais ne peut s'employer pour le chlorage à la vapeur.

Avec l'acide chlorhydrique, il se produit aussi de l'acide hypochloreux, mais celui-ci, en présence d'acide chlorhydrique libre, est décomposé et donne du chlore.

Par l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau (tel est le cas du chlorage à la vapeur), le chlorure de chaux se décompose en chlorate, en même temps qu'il se dégage du chlore libre et de l'oxygène (1).

L'acide carbonique, qu'il provienne de l'air (2) ou d'une source artificielle (3), donne non pas du chlore, mais de l'acide hypochloreux, lequel blanchit la cellulose sans l'attaquer, comme cela a lieu avec le chlore (4). Il est, du reste, bien établi que l'acide hypochloreux est toujours moins dangereux que le chlore, car, dans une dissolution à titre égal de ces deux corps, le tissu plongé dans une dissolution d'acide hypochloreux est en présence de deux fois moins de chlore que dans la solution correspondante de chlore. La fibre reste bien plus longtemps en présence du chlore, tandis qu'avec l'acide hypochloreux il y a de suite décomposition et formation d'acide chlorhydrique, lequel est sans action sur la fibre au degré de dilution qu'il possède.

1) *Dict. de Würtz*, t. II, p. 870, col. 2.
2) Witz G., *Bull. de Rouen*, 1882, p. 137.
3) J. Dépierre, *Monit. scient.*, 1885, p. 688.
4) Witz G., *Bull. de Rouen*, 1883, p. 169.

Le professeur Lunge, après maintes expériences, est arrivé à conclure que, pour le blanchiment, un des meilleurs rendements, et en même temps des plus rapides, sans altération de la libre et sans production d'oxycellulose, s'obtenait en employant le chlorure de chaux étendu et l'acide acétique en excès (1).

C'est cette réaction de laboratoire (2) qui a, pour ainsi dire, passé inaperçue, que j'ai tenté, après d'autres, comme Hayfield, de Manchester, d'utiliser dans la pratique.

L'appareil que j'ai construit, à cet effet, se compose d'un foulard, dans lequel on plaque, comme d'ordinaire, en bain de chlorure de chaux (de 1/30 à 1/4 de degré, suivant que l'on traite du blanc ou des tissus imprimés). Le tissu imprégné passe ensuite dans une caisse munie de deux rols-blowers actionnés par le foulard. Ces deux appareils, faisant fonc-

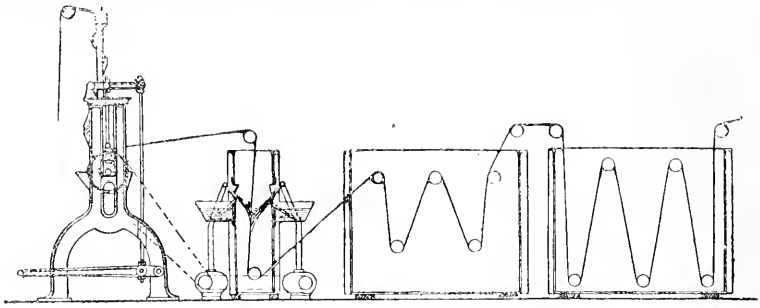


Fig. 62. — Appareil à chlorer à la vapeur.

tionner des injecteurs, sont indépendants et peuvent agir, soit simultanément, soit séparément. Le but de cet agencement est de pouvoir asperger le tissu à volonté, soit d'un côté, envers ou endroit, soit des deux côtés à la fois.

Les auges, dans lequelles plongent les tubes aspergeurs, contiennent de l'acide acétique à 1/2 ou 3/4 de degré B.

La dose d'acide acétique ne peut être indiquée exactement; elle dépend de la force du chlore et de la quantité d'acide acétique injecté. Il faut, dans tous les cas, que l'acide acétique soit en excès. Le tissu est donc imprégné, à froid, de chlorure de chaux et d'acide acétique; il passe ensuite dans la caisse à vapeur, qui est analogue à celles employées généralement. Il va, enfin, dans d'autres cuves, où il est lavé, exprimé, et peut même être de suite séché, ou bleuté et séché, suivant les agencements disponibles.

J'ai obtenu, par ce moyen, d'excellents résultats, tant pour chlorer des tissus blancs que pour chlorer des impressions. Le même appareil peut, en outre, être utilisé pour l'oxydation des rouges et autres couleurs au naphtol; en sortant du foulard développeur, on utilise les insufflateurs pour projeter de l'eau dans laquelle on a mis un peu d'eau oxygénée, puis on passe dans la cuve à vapeur, mais celle-ci, dans ce cas, est agencée de façon à pouvoir servir, tant comme cuve fermée que comme cuve de lavage.

EAU OXYGÉNÉE (Fabrication, propriétés et usages), par **CHARLES A. FAWSITT**. (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, p. 229-237.)

Le procédé de fabrication de l'eau oxygénée, son prix de revient, ses propriétés (stabilité, etc.), sont indiqués avec détails dans la première partie de cette étude.

Les principaux usages de l'eau oxygénée sont : le blanchiment de la laine, de la soie, de la paille, des os, de l'ivoire, des plumes, des cheveux, et en médecine.

La *laine* blanchie à H^2O^2 est plus blanche et moins affaiblie que par le blanchiment au soufre; elle ne jaunit pas au savonnage et ne donne pas d'odeur désagréable en contact avec la sueur. Une des deux méthodes données pour le blanchiment de la laine consiste à placer 14 k. de laine immergés d'abord dans une sol. de silicate de soude, puis exprimés dans un bain préparé avec 35 l. d'eau oxygénée 10 vol., 65 l. d'eau, et 500 gr. de silicate de soude ($d=1,51$); on laisse 1 h. dans ce bain, et exprime. On place 14 k. de laine imprégnés de sol. de silicate dans le restant du bain, ce qui absorbe pratiquement toute la solution. Les 28 k. de laine sont alors mis dans une chambre maintenue à 27-28° C.; après 24 h. on sèche, lave, puis resèche. Dans un établissement bien conduit, le blanchiment de la laine à l'eau oxygénée ne doit pas coûter plus de 0 fr. 15 par k. de laine. On pourrait de beaucoup réduire ce prix en fabriquant l'eau oxygénée sur place avant l'usage, ce qui demande beaucoup moins de soin que pour fabriquer une eau oxygénée stable, et éviterait les frais de transport, très élevés.

Pour le blanchiment de la *soie Tussah*, on monte un bain, 1 p. d'eau oxygénée 10 vol.; 2 p. d'eau, et ajoute 2 k. 1/2 de soude caustique et 4 k. de silicate de soude ($d=1,51$) pour 10 l. d'eau oxygénée. On immerge la soie bien débouillie dans ce bain à environ 50° C. Le temps nécessaire varie avec la qualité et, pour avoir un blanc pur, on corrige la couleur jaune pâle de la soie Tussah blanchie avec un peu de bleu ou de violet.

La soie, comme la laine, enlève de l'alcali au bain, et la quantité d'alcali employé doit être suffisante pour ne pas être neutralisée.

Pour la *paille* pour chapeau on emploie le même bain que pour la soie, en omettant toutefois la soude caustique, et immerge environ 20 h. à 35° C.

(1) *Monit. scient.*, 1886, p. 374.
Fischer, *Jahresberichte der chemischen Technologie*, 1885, p. 965.
B. F. 163691, 1884.
D. R. P. 31741, 1884.

(2) Voici les phases de la réaction :

$$2CaOCl^2 + 2C^2H^4O^2 = Ca(C^2H^3O^2)^2 + CaCl^2 + 2HOCl.$$
$$2HOCl = 2ClH + O^2.$$
$$Ca(C^2H^3O^2)^2 + 2ClH = CaCl^2 + 2C^2H^4O^2.$$

Les *plumes* sont d'abord lavées dans une sol. de savon, puis dans une sol. d'ammoniaque, puis on les place dans une sol. d'eau oxygénée à 10 vol. rendue légèrement alcaline avec de l'ammoniaque, pendant environ 12 h. à 35° C. On immerge ensuite 1 h. 1/2 dans un bain contenant 1 % d'ac. sulfurique, puis lave à l'eau.

L'eau oxygénée doit toujours être conservée à l'abri de la lumière.

R. L.

TEINTURE

ROUGE D'INDIGO (Sur l'influence du) dans la teinture de l'indigo, par **MERRIT MATTHEROS** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, p. 222-224).

D'une part Zaenker (*Leip. Färb. Zeitung.*, 1899) a conclu que les teinturiers pratiques après avoir essayé l'indigo synthétique sont revenus à l'emploi du produit naturel et attribue cet avantage à la présence d'indirubine. Suivant lui, on n'obtient pas de bons résultats si la cuve ne contient une certaine quantité de rouge d'indigo et les teinturiers expérimentés choisissent toujours les indigos qui renferment le plus de rouge d'indigo comme donnant les meilleurs résultats. D'autre part, les marchands d'indigo se sont efforcés de raffiner ce produit en le débarrassant du rouge d'indigo. Zaenker ignorait sans doute l'étude présentée en 1837 à la Société industrielle de Mulhouse par Schwartzenberg et Schwartz sur l'influence des substances que contient l'indigo naturel. La gomme d'indigo et le brun d'indigo ne jouent aucun rôle dans le procédé de teinture; au contraire, le rouge d'indigo est un colorant véritable qui se fixe à côté du bleu mais en nuisant à la beauté de la nuance qu'il rend plus terne et sans rien ajouter à la solidité des teintures. Zaenker admet d'ailleurs que le rouge d'indigo reste presque complètement dans les bains d'acidage et de rinçage; et ce fait contredit les assertions, que le rouge d'indigo ajoute soit à la beauté soit à la solidité du bleu.

On a aussi prétendu que le rouge d'indigo à côté de ses propriétés colorantes et fixatrices exerce une influence sur le travail de la cuve. En fait, le rouge d'indigo est beaucoup plus difficile à réduire que le bleu et il est probable que la majeure partie reste dans le sédiment de la cuve et l'idée qu'il sert de régulateur dans la cuve n'est pas fondée. Plusieurs observateurs ont déjà remarqué que, dans certaines conditions, surtout dans les cuves préparées pour la teinture de la laine, une partie du principe rouge se convertit en indigotine; mais la majorité du principe colorant rouge se transforme en substances brunes plutôt nuisibles à la beauté de la nuance. Il est aussi bon de noter, que l'indigo récupéré des eaux de lavage et par suite contaminé par de grandes quantités de rouge fournit des cuves de qualité inférieure et doit être purifié avant d'être ajouté aux cuves.

C'est par erreur que plusieurs auteurs ont attribué le reflet rougeâtre particulier des bonnes marques d'indigo à la présence de rouge d'indigo. Une étude soignée de ce phénomène permet de conclure qu'il est de nature physique; l'apparence rougeâtre ou bronzée étant due à une certaine forme cristalline des particules d'indigo. C'est une indication de la pureté et en effet l'indigo raffiné et l'indigo synthétique fournissent des nuances d'apparence plus rouge que les indigos bruts. La présence de rouge d'indigo est aussi considérée comme nuisible pour la préparation d'extraits solubles d'indigo.

Enfin, le rouge d'indigo seul fournit des nuances ternes et grisâtres allant du violet rougeâtre au violet bleuâtre. La solidité au lavage des nuances obtenues avec le rouge d'indigo extrait du produit naturel est inférieure à celle de l'indigo; mais il faut sans doute attribuer cette différence aux impuretés du produit naturel, car les nuances fournies avec le rouge d'indigo artificiel sont en tous points comparables à celles de l'indigotine. Un fait qui mérite d'être noté en passant, est que plus les cuves de rouge d'indigo sont vieilles, plus les nuances obtenues sont bleues, indiquant ainsi la transformation du rouge en bleu d'indigo. La cuve présente une fluorescence verdâtre et la couleur se développe lentement par exposition à l'air; ce qui a fait conclure que la cuve renferme de l'indoxyl. Fasal a même émis cette idée que dans les conditions où l'indigotine se réduit en leuco, le rouge d'indigo est réduit en indoxyl et par suite la présence du rouge d'indigo n'aurait aucun effet sur la teinture du bleu d'indigo. L'auteur croit trouver une confirmation de cette théorie dans l'examen des formules de constitutions et des produits de réduction et dans la synthèse du rouge d'indigo au moyen d'isatine et d'indoxyle.

Les acides sulfoniques du rouge d'indigo sont des couleurs sans valeur, un lavage à l'eau suffit pour les enlever presque complètement de la fibre.

La conclusion est que le reproche fait à l'indigo synthétique de ne pas contenir de rouge d'indigo ne repose sur aucun fait bien établi; que d'ailleurs on pouvait introduire dans la cuve du produit artificiel, le rouge d'indigo extrait des indigos naturels, des eaux de lavages, ou préparé artificiellement. Enfin, s'il y a une différence appréciable dans les qualités tinctoriales de l'indigo pur et de l'indigo brut, en faveur de ce dernier, elle ne réside pas dans la présence de rouge d'indigo dans la cuve.

R. L.

NOIRS SOUFRÉS (Les) et leur action sur la cellulose, par **LOUIS J. MATOS**. (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, p. 224-225.)

Après avoir très... sommairement indiqué le procédé général de préparation et les propriétés des noirs soufrés, ou mieux des noirs au sulfure, l'auteur a étudié l'action des substances des bains de teinture des noirs sur le coton. Les substances que l'on peut trouver dans le bain à côté du colorant sont : chlorure de sodium, sulfate de sodium, sulfure de sodium, soude caustique, carbonate de soude (1). Tous les essais suivants ont été faits sur des fils de coton dans les mêmes conditions.

Action de sol. aq. bouillante de noir soufré (*noir Saint-Denis B*) : 10 gr. coton dans une sol. 1 % noir, 1 h. à l'ébullition, en prévenant l'évaporation de l'eau par un condensateur à reflux. On lave les tilés et sèche à l'air sans chauffer. Pas de perte de résistance (30 essais).

Action de sol. de chlorure de sodium : même appareil, conc., temps, etc.; 27 essais, perte 0,47.

Action de sol. de sulfate de sodium : 5 essais, action nulle.

(1 L'auteur en oublie plusieurs : polysulfure de sodium, sulfite de sodium, hyposulfite de sodium, etc.

Nous reproduirons prochainement un article plus complet : *Sur l'action de composés soufrés minéraux sur le coton*, lu par M. Appleyard devant la section de Manchester de la Soc. of Dyers et Col.

Action de sol. de sulfure de sodium : sol. de 1 °/₀ du produit du commerce : filé normal, 100; moyenne de 24 essais 94,2 (max. 98,3; min. 88,56).

Action de sol. de soude caustique : pas de perte (21 essais).

Action de sol. de carbonate de soude : nulle (14 essais).

L'action des bains employés pour le fixage sur le coton ordinaire et sur le coton teint serait inappréciable après 1/2 h. ou 1 h. à 75° C. et ne commence avec le bain de chromates qu'après quelques heures et l'affaiblissement de la fibre ne serait dû qu'à la présence d'acide après le fixage, laissé par un lavage insuffisant.

R. L.

FILABILITÉ DE LA LAINE (Influence de quelques mordants sur la), par le Dr **S. KAPFF** (*Farber Zeitung*, 1902, p. 107 et *Deutsche Farber-Verbandes-Zeitung*, n° 7).

Il s'agit plus particulièrement de la *Lactoline* de H. Boehringer Sohn et de la *Lignorosine* de Kalle et Cie que l'auteur a essayées comparativement.

En comprimant dans l'appareil Schirp des échantillons de laine peignée mordancés en lactoline, lignorosine et tartre en la soumettant ensuite à des essais de déchirement, l'auteur trouve comme pertes en ténacité, vis-à-vis de la même laine brute : pour la lactoline 1,6 °/₀, pour la lignorosine 3,01 °/₀, pour le tartre 10,3 °/₀. Le mordançage a été fait, suivant les prescriptions de Kalle, pour des mesures moyennes avec 2 °/₀ bichromate, 3,5 °/₀ lignorosine et 1,2 °/₀ ac. sulfurique, soit 1,5 °/₀ bichromate et 3 °/₀ lactoline, ou 3 °/₀ bichromate et 2,5 °/₀ tartre. Des écheveaux mordancés comme ci-dessus dans des gobelets, en observant autant que possible les mêmes conditions, ont donné comme résistance pour la lactoline une augmentation de force de 4,6 °/₀, pour la lignorosine une augmentation de 4,3 °/₀, pour le tartre une diminution de 4,6 °/₀. L'influence du feutrage qui agit ici avec force, puisque les fibres ne sont pas séparées comme au cardage, mais hachées fortement les unes dans les autres, est notoire, bien qu'on ne remarque à l'œil ni feutrage, ni aucune différence. Aussi bien ces essais ne doivent-ils pas être considérés comme concluants.

L'auteur a en outre trouvé, par des teintes faites sur les mordants indiqués plus haut, que la laine mordancée en lignorosine contient encore beaucoup plus d'ac. chromique que celle mordancée en lactoline. Pour cela on teint avec des colorants sensibles à l'ac. chromique, comme par exemple l'hématéine, l'indigo, le bleu d'alizarine acide BB, d'autre part, des colorants qui se développent par l'ac. chromique, comme les chromotropes. Dans le premier cas, la laine mordancée en lactoline a donné la teinte la plus foncée, dans le second cas la teinte la plus claire. Ces résultats amènent à conclure que le mordant de lactoline réduit davantage l'ac. chromique sur la laine que le mordant de lignorosine et ménage conséquemment aussi davantage la laine.

Il resterait donc à déterminer par des résultats venant de la pratique si un mordant de lignorosine, avec 1,25 °/₀ de chromate de potasse, donne des teintes aussi intenses, aussi solides et unies qu'un mordant de lactoline avec 1,5 °/₀ de chromate. Mais des essais en grand sont pour cela nécessaires, parce que par exemple l'ac. lactique donne comme mordant d'excellents résultats en petit, tandis qu'en grand il ne peut être employé — à cause de teintes mal unies — tout au plus pour certaines couleurs sur laine en bourre.

De.

IMPRESSION

ROUGEANT AU CHROMATE (Le) sur indigo, par **E. CLAYTON** (*Leipz. Färber-Zeitung*, 1902, p. 44). Voy. *R. G. M. C.*, 1902, p. 44.

Les propositions indiquées sont applicables pour les rougeants sur nuances foncées, pour le bleu clair il faut couper la couleur avec de la gomme adragante ou de l'albumine et y ajouter également de la matière colorante car tout en réduisant la quantité de chromate, les proportions de matière colorante et d'albumine doivent rester les mêmes.

Pour obtenir du bleu clair sur indigo, on peut employer le rougeant blanc coupé, mais il est préférable de prendre un rougeant à l'albumine contenant du bleu de Prusse.

Noir sur indigo. — Il peut être obtenu en employant un noir d'aniline avec un sel de cuivre ou de vanadium ; par exemple.

a. 4 lit. 1/2 eau.
435 gr. chlorate de sodium.
500 — amidon.
125 — dextrine.

b. 4 lit. 1/2 eau.
875 gr. sel d'aniline.
750 — amidon.

Faire bouillir et ajouter une trace de sel de vanadium. Pour l'emploi, on mélange *a* et *b* à parties égales.

En ajoutant aux rougeants au chromate, de l'acétate de soude, en quantité suffisante, pour empêcher la formation de noir d'aniline (procédé Prudhomme), on peut arriver à de beaux effets, toutefois ils ne rendent que sur bleu clair.

Après avoir été imprimées, les pièces sont séchées au tambour, puis suspendues à l'air chaud ou passées rapidement au Mather-Platt.

Les pièces ainsi préparées sont prêtes à être développées ; on les passe au large dans un bain contenant de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique, qui se trouve dans une cuve garnie de plomb et munie de rouleaux en cuivre en haut et au fond de la cuve. Le bain contient sur :

180 lit. d'eau.
22 — 1/2 d'acide sulfurique.
10 k. d'acide oxalique.

et est chauffé à environ 60° C. Les pièces restent pendant 1/4 à 2 minutes dans le bain, puis elles sont exprimées et lavées à fond pour en enlever les dernières traces d'acide.

Cette opération demande beaucoup de soins, car si les pièces ne passent pas avec la rapidité voulue à travers le bain, on peut observer le même inconvénient que lorsqu'on emploie une trop grande quantité de chromate, le dessin n'est pas net (tailing).

Le tissu peut être affaibli :

1° Si le rougeant est trop fort.

2° Si l'acide n'est pas immédiatement et complètement éliminé de la fibre.

L'addition d'acide oxalique doit empêcher l'affaiblissement de la fibre et la fixation d'oxyde de chrome sur le tissu.

La théorie du procédé est la suivante : En premier lieu l'ammoniaque neutralise le bichromate, sel acide, en formant le chromate double d'ammonium et de potassium. L'excès d'ammoniaque se combine sans doute à l'albumine et empêche sa coagulation, car les solutions ammoniacales d'albumine ne se coagulent qu'à température plus élevée que les solutions aqueuses. Les couleurs sont plus stables, ne moussent pas et se conservent pendant assez longtemps.

En séchant, la majeure partie de l'ammoniaque est volatilisée, mais l'albumine ne se coagule complètement que lors du passage en bain acide, où se forme l'acide chromique qui oxyde l'indigo en isatine et où l'albumine coagulée fixe la matière colorante. L'oxyde de chrome formé n'a aucune action sur la fibre et reste dans le bain sous forme de sulfate et oxalate. P.

COLORANTS BASIQUES (Sur le rongeage de), par **HOFMANN** (*Färber Zeitung*, 1901, p. 377).

Hofmann a imprimé des verts basiques avec de la soude caustique à environ 20 % épaissie et a trouvé que la laque d'antimoine et tannin du vert brillant, par exemple, est attaquée pour ainsi dire instantanément déjà à froid et décolorée, tandis que celle du vert azine, par exemple, se modifie à peine. Après séchage du tissu, on passe dans une solution étendue de silicate de soude, on donne un léger chlorate et on obtient un assez beau blanc. Ces essais étendus sur les colorants basiques les plus différents, Hofmann a reconnu que les laques tanniques de certains groupes se trouvent modifiées plus ou moins à froid par la soude caustique concentrée, celles des colorants de triphénylméthane et acridine (notamment les amines tertiaires), tandis que les laques des azoïques, azines et similaires, tels que brun Bismarck, safranine, etc., résistent. Toutefois la laque colorante, décomposée par la soude caustique concentrée, est reconstituée en partie par le lavage qui suit, de sorte qu'à l'exception du vert brillant, on ne peut obtenir de blanc pur. Un court passage dans l'appareil d'oxydation par l'aniline améliore beaucoup le blanc, probablement par ce fait que le vaporisage provoque une décomposition plus complète de la base colorante ou du tannin par la soude caustique. De.

« COULEURS D'ANILINE teintes et rongées ou réservées » (Quelques communications sur l'article), par le Dr **L. CABERTI** (*Färber Zeitung*, 1902, p. 104).

La préparation de cet article qui, principalement sur satin mercerisé, sert pour l'obtention d'articles très réussis sortant de l'ordinaire, se fait, comme on sait, de trois façons différentes :

1° On mordance bien le tissu avec acétate d'alumine et alun, sèche, ronge avec une couleur combinée d'acide citrique, passe au tannin, lave et teint avec des colorants basiques et, pour mieux réserver le blanc, avec addition de gélatine. Méthode simple, recommandée par Bafer, mais donnant des teintes de solidité médiocre.

2° On foularde le tissu dans une solution de tannin, on sèche à la bot-fine, fixe en tartre émétique, sèche et imprime avec une couleur d'impression contenant de la soude caustique dissoute et de l'épaississant de britishgum. Après l'impression on vaporise au Mather et Platt, on passe en ac. sulfurique étendu et rince à fond. Suit la teinture avec des colorants basiques avec addition de gélatine et d'alun. L'impression faite ainsi au moyen d'une solution de soude caustique se fait très difficilement et donne lieu à de nombreux inconvénients ; les nuances obtenues sont affaiblies par suite de l'extrême finesse des rouleaux. Les fabriques de Höchst, à qui l'on doit ce procédé, recommandent de foularder les pièces mordancées en tannin et émétique dans une solution de chlorure d'ammonium (15 à 20 centim. cub. par litre) et de sécher légèrement. Ce procédé, déjà compliqué en lui-même, exige donc encore une autre opération. On peut le simplifier quelque peu en mordançant le tissu au tannin, en séchant et en imprimant avec un rongeant composé de soude caustique et de bisulfite de soude, épaissi avec de la britishgum, on sèche ensuite, vaporise une minute au Mather et Platt, avive, rince, fixe avec émétique et on teint ; mais le blanc obtenu est imparfait.

3° On mordance le tissu au tannin et tartre et sans sécher, puis on rince, on teint avec des colorants basiques, on sèche, on imprime un enlevage de chlorate et ferrocyanure de potasse, vaporise au Mather et Platt et savonne. C'est, sans contredit, la méthode la plus simple et la plus avantageuse, mais elle a quelques inconvénients. D'abord le blanc obtenu est un peu jaunâtre, puis les parties imprimées avec le blanc sont plus ou moins affaiblies. En outre, il est difficile d'obtenir des bleus purs, l'emploi du bleu méthylène, qui ne se ronge que très imparfaitement, étant exclu. On doit donc se contenter de mélanger du violet méthyl avec du bleu turquoise, ou du vert qui ne donnent ni des bleus très brillants, ni des bleus très solides à la lumière.

Après des essais infructueux avec les couleurs vapeur, l'auteur a obtenu des résultats satisfaisants en modifiant le procédé de Hochst qui attaque le tissu. Voici la formule qu'il a adoptée :

Blanc R.

Dissoudre en chauffant :

I. 4 l. gomme du Sénégal 1 : 1
800 gr. ac. tartrique.

Dissoudre d'autre part :

II. 1 lit. eau bouillante.
1 k. 500 chlorate de soude.

Mélanger lentement les solutions I et II et ajouter :

400 c.c. chlorate d'alumine 20° B.

puis à froid :

200 gr. rongeant au prussiate en poudre.

La couleur s'imprime bien sans trop attaquer le rouleau. L'affaiblissement que subit le tissu est minime et le blanc est très convenable, notamment pour des bleus turquoise, violets méthyl, vert malachite, colorants avec lesquels on peut obtenir aisément les nuances les plus recherchées pour cet article. Pour de grands dessins, il suffit pour le vaporisage d'un seul passage au Mather et Platt, pour des dessins très fins, deux passages suffisent. Après le vaporisage on lave, savonne légèrement sans chlorer. Il est à remarquer que le blanc s'imprime mieux lorsqu'on le laisse séjourner pendant quelques heures avant l'impression.

Pendant ces essais, l'auteur a examiné les propriétés de l'*Irisamine G* (1) et de l'*Orangé au tannin* (2).

1) *R. G. M. C.*, t. **4**, 1900.
2) *R. G. M. C.*, t. **4**, 1900.

Le premier produit convient pour l'obtention de roses, et en combinaison avec violet et bleu, comme substitut de fuchsine. Quant à l'orangé au tannin il peut être employé avec succès pour des nuances modes. L'irisamine G, comme nuance, ressemble à la rhodamine 6G mais un peu plus violacée, elle se rapproche du ton des rhodamines G, O, 4 G, etc. Mais l'irisamine G est supérieure à ces produits au point de vue de la vivacité et de la pureté des teintes obtenues, notamment en impression, sur mordant de tannin ou d'acétate de chrome. D'après l'auteur, c'est surtout dans le premier cas que l'irisamine G accuse cette supériorité. Sur mordant de chrome, d'après Cassella, sa solidité n'est pas différente de celle des rhodamines. Cependant l'auteur a trouvé que l'irisamine sur tannin est plus solide au lavage et au savon que sur mordant de chrome. Comme solidité à la lumière, elle ne présente pas d'avantages sur les colorants similaires. Mais ce produit promet de l'intérêt en impression, car il ne saurait être question des rhodamines — à l'exception de la marque 6G — ou encore lorsqu'on demande des roses très vifs que ne possède pas le ton jaunâtre particulier à la rhodamine 6G. L'irisamine convient aussi pour enlevage de fonds teints avec des couleurs substantives; mais pour l'enlevage du noir d'aniline: l'auteur avec l'acétate de soude n'a pu obtenir de résultat satisfaisant.

L'auteur a déjà montré les avantages qu'offre l'expression de réserves en noir d'aniline d'après le procédé Prud'homme.

L'emploi de la réserve jaune avec acétate de plomb et, comme le jaune au chrome, épaissie et fixée avec albumine, présente de nombreux avantages tant au point de vue pécuniaire que pour l'impression proprement dite.

Il faut seulement noter que la nuance verdâtre qu'elle donne peut, dans certains cas, par exemple pour des dessins imprimés unicolores, où l'on demande une nuance orangé vive, être un grand inconvénient.

Malgré de nombreux essais, l'auteur n'avait pas remédié à cet inconvénient. Quand il eut l'idée, pour nuancer les réserves, d'employer l'orangé au tannin, le résultat fut excellent. La couleur monte lentement: même après plusieurs semaines on ne pouvait constater la plus petite trace de bavures. La nuance du jaune peut être imprimée jusqu'à un ton orangé très vif comparant avec le jaune de chrome et albumine.

Voici la formule :

Réserve jaune SO.

Faire dissoudre en chauffant :

7 lit. solution de gomme du Sénégal 1:2
9 k. acétate de plomb.
6 — acétate de soude.

et ajouter à froid :

300 gr. orangé au tannin R en pâte.

La formule donne environ 18 lit. de couleur. Avant d'ajouter le colorant, il faut le réduire en pâte avec la même quantité d'eau bouillante, filtrer à travers un drap fin pour éviter la formation de petites taches rouges qui se produisent parfois si on n'observe pas cette précaution.

NOUVEAU PROCÉDÉ D'IMPRESSION SUR ÉTOFFE (Sur nn.. — L'impression textile à plat, par le Dr F. HABER (*Zeitschrift für Färber et Textil Chemie*, n° 1, p. 16). Voy. aussi dans la *R. G. M. C.*, 1900, t. 4, p. 403, les brevets Ilolz.

L'auteur, dans ce travail, publie le résultat d'expériences, faites en collaboration avec le Dr Fr. Bran, s'inspirant des essais entrepris par Adolphe Ilolz à Rorschach pour rendre la lithographie applicable à l'impression sur étoffes. Senefelder en a été l'initiateur et a posé en 1798 le principe de la technique lithographique. C'est à la ténacité d'Ilolz et surtout à ses connaissances lithographiques qu'on doit la construction d'un rouleau permettant d'imprimer, sans le concours d'organes presseurs profondément découpés, une marchandise sans lin.

Après l'exposé des principes techniques de l'impression qui se divise en trois groupes : impression en relief, impression en creux et impression à plat, l'auteur s'étend sur l'importance de l'impression à plat pour l'industrie textile qui exige avant tout des couleurs grasses réfractaires à l'eau. L'application rationnelle de ces couleurs donne lieu à certaines difficultés, mais les avantages sont aussi très nombreux. D'abord possibilité d'alterner le dessin, puis facilité dans la préparation des organes d'impression, impression nette sans bavures quelle que soit l'étendue du champ, reproduction exacte du dessin tel qu'il a été conçu par le dessinateur, sans aucune altération, comme cela a lieu avec les manipulations multiples exigées par l'impression en relief. Les productions des maisons universellement connues, comme Liberty Ltd. de Londres, Uiterwyk et Cie. de Haay, Battik d'Appeldoorn, montrent ce que l'on peut faire dans ce genre.

Abandonnant la pierre lithographique, dont l'emploi dans l'impression des tissus n'est pas pratique, A. Ilolz est arrivé à construire un rouleau d'impression à plat en employant comme organes d'impression, grâce aux progrès réalisés dans la fabrication et le traitement de l'aluminium, des cylindres d'aluminium étirés sans soudure. Avec son système, le rouleau imprimeur est placé en haut, le presseur en bas. Il n'y a ni racles, ni contre-racles: à la place de ces dernières, deux rouleaux humides. L'apport de la couleur, dont les détails sont imités de la presse lithographique rapide, se fait d'en haut au rouleau d'impression. Il va de soi que les rouleaux d'impression ne sont pas des pièces massives d'aluminium, mais des tubes d'aluminium rigides à l'intérieur. J'ai vu cette machine fonctionner; elle imprime d'une façon irréprochable, rapidement comme un rouleau habituel. La durée du dessin sur le rouleau défend naturellement de l'emploi d'une couleur convenablement composée. D'après les résultats de l'inventeur, cette machine permet, la couleur étant convenablement préparée, d'obtenir des milliers de mètres de marchandise d'une façon continue.

L'application d'un dessin d'impression à plat se fait sur une plaque ou un rouleau d'aluminium soit en le dessinant directement à l'encre lithographique, soit en le clichant d'un papier de réimpression sur lequel il est appliqué avec une couleur à réimpression. L'élément le plus important de la couleur de réimpression lithographique est le savon. La découverte de cette couleur de réimpression a été le point essentiel de la découverte de Senefelder et sa composition est restée à peu près la même. Elle contient en dehors du savon, de la cire, du suif, de la gomme

laque. La teneur en savon qui est environ de 20 % lui donne la propriété de s'émulsionner complètement dans l'eau en une solution claire. Après l'application sur la plaque sèche d'aluminium, l'eau s'évapore. Après avoir versé et enduit d'ac. minéral (rougeage), le savon est décomposé et le dessin devient insoluble à l'eau.

La couleur d'impression pour l'impression courante à plat sur papier est un mélange de vernis et de pigments. L'impression à plat textile exige des colorants solubles qui agissent sur la libre en présence de l'eau. C'est pourquoi l'impression courante sur tissu utilise des solutions de colorants dans l'eau avec des épaississants parmi lesquels la gomme soluble, l'amidon, la gomme adragante et la dextrine (britishgum) sont les plus importants. Les couleurs d'impression pour l'impression textile à plat seront donc surtout des mélanges de vernis gras, eau et colorant soluble.

Voici la composition type d'une couleur d'impression très simple :

Vernis	76 %
Eau	17 —
Épaississant	2 —
Colorant	5 —

Une particularité spéciale à l'impression à plat c'est, contrairement à l'impression en creux, de ne laisser arriver sur la matière imprimée qu'une quantité minime de la couleur d'impression. On peut donc se passer des séchoirs et vaporiser directement. La faible quantité de produit portée sur la fibre rend l'impression à plat inapplicable pour l'obtention d'articles de haute impression sur flanelle coton qui, comme on sait, exige jusqu'à présent des rouleaux découpés très profondément. Mais elle est suffisante pour bien imprimer à fond la fleur du velours de soie panné et du satin de soie (Liberty), résultat qui est dû à ce que la couleur d'impression s'utilise relativement mieux.

Le colorant reste ou complètement ou tout au moins en grande partie sur le tissu lorsqu'on enlève le vernis d'impression après le vaporisage. Le vaporisage s'effectue de la façon habituelle et les colorants, y compris les alizarines, se développent sur la libre comme d'habitude. Mais ce qui différencie l'impression à plat de l'impression courante c'est que la marchandise n'est pas chargée avec les épaississants habituels pouvant être enlevés par des savons, mais avec du vernis d'huile de lin ou ses produits de transformation que l'on ne peut pas toujours faire disparaître immédiatement de la fibre. Le vernis d'huile de lin est essentiellement un mélange d'huile de lin monomoléculaire et douze fois son polymère, ce que l'on désigne comme huile de lin dodécamère. La solution du corps dodécamère dans la monomère doit être désignée, d'après Stronstein, comme première phase de la polymérisation. Les deux corps — monomère et dodécamère — combinés ensemble par parties égales, continuent leur réaction en fournissant la seconde phase de la polymérisation : de la résine complètement insoluble dans les solvants organiques. Si l'on veut — comme dans l'impression de la soie — enlever le vernis après le vaporisage, il faut avoir soin qu'il ne se transforme pas au vaporisage dans la seconde phase, car, cela étant, il devient complètement insoluble et adhère au tissu de telle façon qu'il ne peut être enlevé. Si, inversement, on ne veut pas le faire disparaître après le vaporisage, il faut amener sa transformation dans la seconde phase d'une façon aussi complète que possible car, tant que le vernis se trouve dans sa première phase sur l'étoffe, l'impression est grasse et salit par simple frottement comme une impression lithographique fraîche sur papier.

L'impression de couleurs vapeur avec des colorants d'aniline sur fibres animales est actuellement le champ sur lequel s'exerce de préférence l'impression à plat. Nos essais ont été faits sur serge (foulard de soie) et mousseline de laine avec le Violet acide 6BN et Rouge solide AA Bad. Les étapes du procédé sont : impression, vaporisage et dégraissage (au besoin dégraissage et savonnage). Le résultat est le même que celui donné par l'impression ordinaire : même toucher, même solidité, même beauté. Il est étonnant comme la fibre absorbe complètement le colorant et abandonne le vernis. Le dégraissage et le savonnage rendent l'impression plus nette tout en n'enlevant à la fibre que le minimum de colorant appliqué dans la couleur d'impression.

Pour l'impression à plat des couleurs vapeur sur fibres végétales (coton) les résultats acquis jusqu'ici sont loin d'être aussi concluants. Il n'en est pas moins vrai que le nom d'Adolphe Holz restera dans l'histoire de l'impression sur étoffe comme l'initiateur et le pionnier de l'impression textile à plat ; celle-ci ne supplantera jamais l'impression en creux, cela va sans dire, mais elle occupera à côté d'elle une place importante.

RÉSERVE sous couleurs vapeur sur laine par M. **RENÉ KOECHLIN** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1902, p. 566).

La poudre de zinc fournit une bonne réserve sous couleurs vapeur sur laine. Un grand nombre de matières colorantes sont susceptibles d'être décolorées par réduction au moyen de ce corps, mais beaucoup doivent être rejetées parce que leur produit de réduction n'est qu'un leuco-dérivé qui se réoxyde facilement à l'air et à la lumière en ramenant la coloration primitive : tels sont le bleu méthylène, le violet 170 et d'autres colorants basiques. On ne peut réserver en blanc que des matières colorantes qui sont détruites par réduction d'une façon durable. Celles qui m'ont donné les meilleurs résultats appartiennent toutes à la classe des colorants acides : ce sont d'abord les ponceaux et oranges azoïques, qui sont ceux qui réservent le mieux, puis les violets acides et les verts acides ou sulfo.

La réserve que j'emploie se compose de :

6 l. eau de gomme Ghatti,
4 l. eau,
2 k. kaolin,
2 k. poudre de zinc.

On imprime cette réserve sur mousseline-laine chlorée, on plaque au rouleau la couleur épaissie légèrement à la gomme, on sèche dans les chambres chaudes ; puis on humecte, vaporise et lave comme à l'ordinaire. Les couleurs plaquées sont épaissies à la gomme Ghatti ou à la gomme Labiche. J'ai employé pour tous les fonds les colorants suivants, soit seuls, soit en mélanges :

Ponceau N2R Poirrier,
Grenat pour impression Poirrier,
Violets à l'acide 7B et 4BN (BASF),
Orange G (BASF),
Vert lumière S liquide quintuple (BASF)

additionnés d'un peu d'acide tartrique ou d'acide acétique.

En additionnant la réserve d'un colorant qui n'est pas réduit par la poudre de zinc ou qui, après s'être décoloré, se décolore de nouveau à l'air, on peut obtenir diverses réserves colorées : en bleu, au moyen du carmin d'indigo; en jaune, par la graine de Perse ou la thioflavine; en crème ou orange par la phosphine; en rose par l'azocarmin ou la safranine, etc.

On peut produire ainsi des dessins multicolores réservés sur fonds foncés ou moyens.

Les échantillons ci-joints ont été fabriqués par la maison Bœringer, Zurcher et Cie pendant la campagne 1889-90. Les résultats obtenus en pièces sur mousseline et sur flanelle ont été très satisfaisants et l'article vient d'être échantillonné pour la campagne 1890-91. Il fonctionne dans cette maison depuis le printemps de l'année dernière.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **JOS. DÉPIERRE** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1902, p. 568).

Dans le pli cacheté déposé le 3 décembre 1890, M. René Kœchlin indique la poudre de zinc comme réserve sous couleurs vapeur laine. Ce corps avait déjà été employé précédemment tant comme réserve que comme enlevage. Dès 1866, la maison Heilmann frères de Mulhouse s'en servit pour la fabrication d'un genre spécial destiné au Japon. Les dessins portaient cette particularité que les objets principaux, de couleurs variées, étaient contourés de blanc. Pour obtenir cet effet, il fallait l'impression préalable d'une réserve sur laquelle passaient les autres couleurs et qui devait les réserver toutes. Cette réserve était à base de poudre de zinc — on imprimait aussi des dessins réserve au rouleau que l'on plaquait ensuite en parme ou en ponceau.

En 1866 (juillet) j'ai également employé la poudre de zinc pour enlevage sur laine sur fonds fuchsine. La couleur employée était la suivante :

1000 gr. eau de gomme,
50 gr. glycérine,
750 gr. zinc,
200 gr. tartrate d'ammoniaque.

L'application était des plus simples : impression de l'enlevage sur tissu teint, humectage, vaporisage de 3/4 d'heure et lavage final. L'article qui avait donné lieu à cette fabrication était un genre jupon de laine à bordures dont la maison Breslauer, Meyer et Cie de Berlin s'était fait une sorte de spécialité.

Mais avant cette époque, il était à ma connaissance que M. Durand avait indiqué la poudre de zinc pour enlevage sur impression et pour la préparation des cuves d'indigo. C'est incontestablement à M. Durand que revient la priorité de cette application qui eut encore d'autres suites.

Qu'il nous soit permis, à cette occasion, d'ajouter quelques renseignements historiques.

M. Durand, chimiste de la maison Clavel, de Bâle, savait que le gris d'ardoise, employé pour la peinture du fer, provenait des mines de zinc de la Vieille-Montagne. Il eut l'idée de l'analyser et vit bientôt que cette poudre décomposait l'eau à l'ébullition. L'analyse montra que cette poussière était formée de mélange d'oxyde de zinc et de zinc métallique qui, vu au micro-cope, ressemblait à de la grenaille de plomb. Il se rendit alors aux usines de la Vieille-Montagne, trouva que les poudres des trainasses des cheminées étaient composées de zinc presque pur. Cela lui donna l'idée d'appliquer, comme dit, la poudre aux enlevages. M. Durand, soumit en 1864, pour la première fois, au célèbre Hoffmann, alors professeur à Londres, de la poudre de zinc et fit devant lui, une transformation de rosaniline en leucaniline. Il l'appliqua plus tard à la préparation de la safranine. Enfin, l'introduction de la poudre de zinc dans les méthodes chimiques devait avoir la plus haute portée, car A. Bayer en fit une méthode de réduction bien connue qui amena Græbe et Liebermann à réaliser la synthèse de l'alizarine.

Je vous propose, Messieurs, l'insertion au Bulletin du pli n° 635, suivi du présent rapport.

SULFITE DE SOUDE (Réserves au sous-rouge de paranitraniline, par M. **A. TIGERSTEDT. — Extrait et rapport sur ce travail**, par M. **H. GROSHEINTZ** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 513).

Le comité de chimie m'a chargé d'examiner un pli cacheté de M. Tigerstedt, relatif à une méthode de réserves blanches et colorées sous rouge de paranitraniline au moyen de couleurs à base de sulfite et bisulfite de soude.

Après avoir pris connaissance du travail de M. Marius Richard, paru au *Bulletin de la Société industrielle*, dans le numéro de mars 1901, séance du 6 février, M. Tigerstedt a demandé l'ouverture de son pli cacheté n° 1026, qui date du 5 avril 1898. Les travaux de ces deux chimistes traitent exactement du même sujet et arrivent aux mêmes résultats.

Voici un extrait du pli de M. Tigerstedt :

Blanc réserve Z II :

50 gr. bisulfite de soude à 36°.
18 — soude à 38°.
50 — eau.
10 — amidon blanc.
12 — adragante.
7 — british gum.
3 — glycérine.
150 gr.

Bleu réserve :

0 gr. 5 bleu d'alizarine réduit ou dauphin.
40 — blanc ZH ci-dessus.
50 — kaolin.
5 — bisulfite de chrome.
95 gr. 5

Jaune réserve :

1 gr. chromechtgelb R (Bert. Act.-Ges.).
5 — eau.
40 — blanc ZII.
50 — kaolin.
5 — bisulfite de chrome.
101 gr.

On imprime ces couleurs sur le naphtolate de soude additionné d'antimoine qui supporte un léger vaporisage; on passe *de nouveau* au Mather-Platt, on développe en bain de diazonitrobenzol, lave et savonne.

M. Tigerstedt cite les avantages de son blanc Z II :

1° Il fournit un blanc plus pur que celui résultant de l'emploi de couleurs aux sels stanneux;

2° Il coûte beaucoup meilleur marché;

3° Il n'affaiblit pas le tissu.

J'ai essayé les réserves de M. Tigerstedt, comparativement à celles au sel d'étain, et ai constaté qu'effectivement, à traitements égaux, les couleurs indiquées par M. Tigerstedt donnent un meilleur blanc que celui obtenu par l'emploi des sels stanneux.

M. Tigerstedt indique une modification à son procédé consistant à ajouter à son blanc Z II un peu d'albumine et un colorant basique, mais naturellement, les traitements, surtout ceux en boyaux, demandent plus de ménagements.

Enfin, une dernière modification consiste à ajouter tout simplement au blanc Z II un colorant immédiat, comme l'indique Cassella, pour l'article *Enlevage de couleur sur noir d'aniline* (article Prud'homme).

Pour l'obtention de blanc seul sous rouge de paranitraniline, M. Tigerstedt indique d'imprimer simplement du bisulfite de soude épaissi à l'amidon grillé, cette couleur ne demande pas de vaporisage. L'auteur ne donne pas les proportions de drogues composant ce blanc.

Étant donné que le dépôt du pli de M. Tigerstedt date du 5 avril 1898, et que le travail de M. Richard date de mars 1901, la priorité de cette fabrication revient, sans conteste, à M. Tigerstedt, et je vous propose, Messieurs, de voter l'impression au Bulletin du présent rapport, qui résume suffisamment le procédé décrit par M. Tigerstedt dans son pli cacheté.

INDIGO (Fixation de l') par vaporisage au moyen de soude caustique et de dextrine, par M. **PAUL WILHELM** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 315).

Comme l'indique le titre de ce pli, M. Wilhelm décrit un procédé de fixation de l'indigo par vaporisage en imprimant une couleur composée d'indigo, de soude caustique et d'un mélange de british gum et d'amidon grillé.

A. Préparation de la couleur :

100 indigo broyé C.
100 eau.
400 soude caustique 48°.

Verser peu à peu dans

250 eau d'amidon grillé à 33 %.
150 eau de british gum à 40 %.

B. Eau de coupure :

400 soude caustique 48°.
100 eau.
200 eau de british gum à 40 %.
300 eau d'amidon grillé à 33 %.

C. Indigo broyé :

200 indigo artificiel.
220 eau.
160 glycérine blanche.
400 soude caustique 48°.

On imprime la couleur A, vaporise 2 minutes 1/2, lave, savonne en boyaux, lave et sèche.

Le vaporisage de cet article est le point délicat du procédé; il est fort difficile, parce qu'il faut opérer à l'abri de l'air, la moindre trace de ce dernier empêchant la réduction de l'indigo. Aussi, pour arriver à éliminer tout l'air de l'appareil, faut-il admettre une énorme quantité de vapeur.

La couleur se conserve bien dans des vases bouchés. On peut employer également la dextrine comme épaississant, mais la couleur se maintient moins bien.

On peut, par ce procédé, obtenir des bleus indigo moyens et clairs, mais pour le bleu foncé il faut imprimer sur tissu préparé en glucose. M. Wilhelm pratique cette fabrication en grand aux manufactures Kouchine, à Serpoukoff, et a déjà fait, paraît-il, des milliers de pièces de cet article.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **HENRI GROSHEINTZ** (*Bull. Mulhouse*, 1901, p. 316).

J'ai répété ou plutôt tâché de reproduire l'article décrit par M. Paul Wilhelm, dans son pli cacheté n° 1172, déposé le 13 mars 1900, dont j'ai fait un extrait ci-dessus.

Mais les résultats que j'ai obtenus, en suivant très exactement toutes les recommandations de M. Wilhelm, n'ont pas été aussi réussis que les nombreux échantillons que l'auteur a joints à son pli ni que ceux qu'il m'a fait parvenir plus tard, au sujet de différents renseignements que je lui ai demandés sur cette fabrication. Mon insuccès était évidemment dû à un défaut de vaporisage, car, d'après ce que m'écrit M. Wilhelm, ce procédé est pratiqué, journellement, aux manufactures Kouchine, où l'on imprime de grandes quantités de pièces de cette fabrication, point capital pour la réussite de cet article.

Le procédé que M. Paul Wilhelm pratique sur une grande échelle, d'après une de ses lettres, est intéressant à deux points de vue :

Il réalise la solution d'un problème délicat de vaporisage, et il a recours, comme moyen de réduction, à l'épaississant lui-même qui est une dextrine. On peut se demander si c'est le glucose, retenu comme impureté dans la dextrine, qui constitue le seul principe réducteur prenant part à la réaction. J'ai constaté que la dextrine, plus ou moins débarrassée du glucose par des précipitations à l'alcool, permet, à elle seule, la réduction de l'indigo en présence de soude. Il est donc probable que dans le procédé de M. Wilhelm, c'est à la fois la dextrine et le glucose qui interviennent comme désoxydants.

L'idée de réduire l'indigo par le glucose et la soude au vaporisage est loin d'être nouvelle, mais je ne sache pas que ce procédé ait été pratiqué et réussi en grand. C'est son exécution courante qui constitue le caractère nouveau de cette fabrication, et il me semble qu'à ces différents titres, le pli de M. Paul Wilhelm mérite d'être publié.

Je vous proposerai donc, Messieurs, de voter l'impression au Bulletin du pli de M. Wilhelm, suivi du présent rapport.

Je ferai remarquer, cependant, qu'une fixation de matières colorantes, par un procédé ayant certaines analogies avec celui de M. Wilhelm, a été indiqué par la maison Kalle, de Biebrich, en mai 1899. La recette de la maison Kalle consistait à imprimer une couleur composée de :

Sel d'indigo T (Kalle).
Bisulfite de soude.
British gum.
Eau.
Soude caustique.

On imprime, vaporise, lave et savonne. Les difficultés de vaporisage sont les mêmes que par le procédé Wilhelm.

APPRÊTS

PROCÉDÉ D'OBTENTION d'effets de reliefs stables sur velours de coton, velours de soie et de pluche, par **EDWIN C. KAYSER** (*Färber Zeitung*, 1902, p. 8).

On obtient, comme on le sait, des effets de reliefs sur velours de coton et peluche mohair, comme on les exige surtout pour les étoffes d'ameublement, par le gaufrage.

C'est là une façon de procéder simple, peu coûteuse, mais dont les effets sont peu durables. A l'usage et au brossage la « fleur » se relève progressivement et le dessin disparaît aussitôt qu'on vaporise la marchandise ou qu'on la trempe dans l'eau chaude. On a alors songé à obtenir ces effets chimiquement en imprimant le velours de coton avec de la soude caustique concentrée, en séchant à froid et en brossant encore à chaud, mais c'est là un procédé dont l'exécution donne lieu dans la pratique à de sérieuses difficultés. De ces deux procédés, l'un purement mécanique, l'autre moitié mécanique, moitié chimique, on est arrivé à un troisième purement chimique où la soude caustique est remplacée par des agents agissant sur la fleur d'une façon réellement destructive sur la fibre de coton; ce sont des agents de carbonisage, tandis que pour le mohair et la soie, c'est la soude caustique qui intervient. L'exécution pratique de ce procédé pour les deux fibres est assez différente.

Effets de reliefs sur velours de coton. — On imprime sur la fleur, une solution de 1/4 à 1/2 k. de bisulfate de soude dans 1 lit. de gomme arabique liquide et on sèche au début comme d'habitude. Puis on poursuit le séchage à une température dépassant 100° jusqu'à obtention d'une teinte brune ou noire des parties imprimées; ensuite on brosse énergiquement, on rince et on purifie au savon. La difficulté du procédé est dans l'exécution exacte de l'impression. Il ne faut donner que la pression nécessaire pour que la couleur pénètre plus ou moins profondément dans la fleur sans toucher toutefois le fond du tissu qui pourrait être alors affaibli ou même détruit. Ceci est d'une exécution facile, lorsqu'il y a beaucoup de fleur, mais pour des articles de qualité inférieure, il faut prendre certaines précautions. Le travail se fait le mieux sur une machine à deux couleurs et, tandis qu'on n'utilise le premier rouleau que pour la distribution du tissu, on fait agir sur celui-ci le second garni de bisulfate.

Effets de reliefs sur peluche mohair, velours de soie et peluche de soie. — La « fleur » s'enlève facilement en imprimant en soude caustique concentrée, on sèche, on vaporise pendant une ou deux minutes et on lave bien ensuite. La fibre animale se transforme immédiatement en produits facilement solubles. Comme le dessous de coton n'est pas attaqué par la soude caustique, il n'est pas besoin de prendre des précautions spéciales pour l'impression et l'on peut donner la pression que l'on veut, pourvu que les bordures ne renferment ni soie ni laine. Le procédé permet d'obtenir très facilement des effets à doubles teintes très appropriées pour les velours et peluches de soie, par l'emploi, par exemple, de colorants directs qui montent d'une façon différente sur soie et sur coton.

DE.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Procédé de fabrication de glucose** [*Calmette*] (E. P. 18622, 18 oct. 1900).

Fabrication de produits dérivés de l'heptène et de l'octène [*C. Moureu*] (E. P. 23727, 28 déc. 1900-21 déc. 1901).

Appareil pour extraire le naphtalène contenu dans le gaz [*L. Breitmayer*] (E. F. 10024, 14 mai 1901-14 sep. 1901).

PROCÉDÉS. — **Réduction électrolytique des composés aromatiques nitrés en amines** [*Bahringer et Sœhne*] (E. P. 25100, 9 déc. 1901-9 janv. 1902). Voy. B. F. 313599, *R. G. M. C.*, **6**, p. 49.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Fabrication d'ac. aminobenzoïques substitués, d'ac. anthranilique et de mat. color. azoïques** [*Pertsch*] (E. P. 19202, 26 oct. 1900-26 oct. 1901).

Ex. I : *Ac. nitroacétylaminobenzoïque.* — On chauffe 6 h. à 125°, 182 p. ac. nitro-**5**. amino-**2**-benzoïque, 240 p. ac. acétique glacial, 110 p. anhydride acétique. On distille l'ac. acétique en excès et fait cristalliser le résidu de nitroacétylaminobenzoïque dans l'eau bouillante (p. de f. 213°).

Ex. II : *Ac. anthranilique.* — On réduit l'ac. nitroacétylaminobenzoïque préparé en I, et on diazote l'ac. aminoacétylaminobenzoïque en sol. dans l'alcool absolu par un courant d'ac. nitreux, et fait bouillir 1 h., puis désacétyle par l'action de HCl.

Ex. III : Le diazo de l'ac. aminoacétylaminobenzoïque fournit des couleurs avec les dérivés phénoliques et aminés.

Colorants disazoïques symétriques et asymétriques dérivés de l'*o.-o.*-diaminophénol *p.*-sulfo [*Badische*] (E. P. 2397, 4 févr.-21 déc. 1901) Voy. B. F. 308000 et 308558, *R. G. M. C.*, **5**, 273.

INDIGO. — **Préparation d'indigo mono- et dibromé et d'indigo mono- et dichloré** [*Rahtjen*] (E. P. 11022, 28 mai-9 nov. 1901). Voy. B. F. 310926, *R. G. M. C.*, **5**, 276.

COULEURS SOUFRÉES. — **Colorant brun pour coton** [*Act. Gesell.*] (E. P. 18826, 22 oct. 1900). = B. F. 304784, *R. G. M. C.*, **5**, 121.

Colorant brun soufré pour le coton [*Act Gesell*] (E. P. 18827, 22 oct. 1901-= B. F. 304785, *R. G. M. C*, **5**, 121.

Production d'un colorant bleu pur pour coton [*Cassella*] (E. P. 5580, 16 mars 1901-16 janv. 1902). Voy. *R. G. M. C.* **5**, 276, add. du 11 mars 1901 au B. F. 303524.

Fabrication d'une mat. col. brune soufrée dérivant de la dinitro-para-oxydiphénylamine ou de la 2 : 4 nitro-amino-para-oxydiphénylamine [*Meister*] (E. P. 4568, 4 mars 1901-9 janv. 1902). Voy. B. F. 308735, *R. G. M. C.*, **5**, 276.

Préparation de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*] (E. P. 6546, 28 mars 1901-16 janv. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 277, add. du 1er avril 1901, au B. F. 293138.

Mat. color. soufrées noires teignant directement le coton [*Meister*] (E. P. 5880, 20 mars 1901-16 janv. 1902). Voy. B. F. 309322, *R. G. M. C.*, **5**, 276.

Production de colorants bleus, teignant le coton sans mordant [*Badische*] (E. P. 4024, 25 fév. 1901-16 janv. 1902). Voy. B. F. 308557, *R. G. M. C.*, **5**, 185.

Fabrication de matières colorantes brunes contenant du soufre [*Geigy*] (E. P. 1644, 24 janv. 1901-9 janv. 1902).

Ce brevet comprend : 1° Les matières colorantes dérivées de la métatoluylènediamine du B. F. 306655, et de son addition du 27 déc. 1900 (*R. G. M. C.*, **5**, p. 156 et 185).

2° Les matières colorantes obtenues par l'action du sulfure de sodium anhydre (Na^2S) à une température supérieure à 300°, sans addition de soufre, sur les azoïques dérivés du β-naphtol et de ses sulfos. Ex. : 40 k. de sulfure de sodium sec (Na^2S) sont pulvérisés et mélangés avec 15 k. d'anilineazo-β-naphtol et on chauffe au dessus de 300° en l'absence d'air. Le produit teint le coton en brun foncé.

Production d'une matière colorante soufrée brune [*Badische*] (E. P. 6545, 28 mars 1901-9 janv. 1902).

On dissout 100 p. de soufre dans 250 p. de sulfure de sodium cristl. et ajoute 63 p. de dinitroacétanilide (**2. 4. 1.**) et monte à 220°C. ; puis on cuit dans un bain d'air quelques heures le produit étendu sur des plaques de fer. Il donne sur le coton des nuances brunes solides au lavage, aux acides et à la lumière sans traitement subséquent.

Production d'un colorant noir pour le coton [*Action Gesell.*] (E. P. 330, 3 janv.-7 déc. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, p. 184, B. F. 306876.

Préparation de matières colorantes substantives noires [*Soc. St Denis*] (E. P. 999, 15 janv.-30 nov. 1901).

Les produits de l'action du chlorure de soufre sur les phénols ou l'aniline (E. P. 18409[09] et E. P. 1150[00] = B. F. 292400 et add. en réagissant sur les composés polyaminés ou polyhydroxylés (diamino oxydiphénylamine, etc.) donnent des colorants noirs.

Ex. III : On réduit 150 p. de l'indophénol résultant de l'oxydation de paraphénylènediamine et d'orthocresol, en les introduisant dans une solution aqueuse froide de 200 p. de sulfure de sodium après quelques heures. On chauffe au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis ajoute le produit de la réaction de 200 p. de chlorure de soufre sur 100 p. de phénol. On chauffe 3 h. à 140°, additionne de 180 p. de sulfure de sodium et chauffe 5 h. à 190° jusqu'à siccité. Le produit se dissout dans l'eau en violet et teint le coton en noir bleuâtre.

Ce brevet correspond à l'addition du 18 janv. 1901 au B. F. 292400.

Par suite d'une erreur, on a donné sous cette dernière date la copie de l'addition à ce même brevet prise juste un an avant le 18 janv. 1900 (R. G. M. C., **5**, 185 et **4**, 237).

Préparation de matières colorantes substantives bleues [*Soc. St Denis*] (E. P. 2839, 9 févr.-7 déc. 1901).

Si on chauffe seulement jusque 150-160° dans l'exemple du brevet précédent on obtient des colorants bleus à bleu violacé.

= Add. du 9 févr. 1901 au B. F. 292400, *R. G. M. C.*, **5**, 276.

ACRIDINE. — **Préparation de nouveaux colorants appartenant à la série de l'acridine** [*Act. Gesell*] (E. P. 6651, 29 mars 1901-16 janv. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 274, add. du 29 mars 1901 au B. F. 280164.

ALPHYLMÉTHANE. — **Production de colorants bleus de la série du diphénylnaphtylméthane** [*Act. Gesell*] (E. P. 5654, 18 mars 1901-9 janv. 1902). Voy. B. F. 309104, *R. G. M. C.*, **5**, 274.

Préparation de *m.*-toluyl-aldéhyde *o.*-sulfonée et couleurs dérivées [*Soc. Us. Rhône*] (E. P. 21365, 26 nov. 1900-2 nov. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 20, B. F. 311739.

ANTHRACÈNE. — **Colorant bleu de la série de l'anthracène** [*Badische*] (E. P. 3239, 14 fév. 1901-9 janv. 1902). Voy. B. F. 309503, *R. G. M. C.*, **5**, 274.

C'est d'après ce brevet que se préparerait l'Indanthrène.

Fabrication de nouvelles mat. col. dérivées de l'anthraquinone [*Bayer*] (E. P. 5811, 19 mars 1901-16 janv. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 274, add. du 11 mars 1901, au B. F. 243315.

Préparation d'ac. sulfonique de tétraalphylamido-anthraquinone [*Bayer*] (E. P. 3311, 15 févr.-21 déc. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 274, addit. du 2 févr. 1901, au B. F. 243316.

Production de mat. col. dérivées de l'anthracène [*Bayer*] (E. P. 21897, 3 déc. 1900-2 nov. 1901). Voy. B. F. add. 29 nov. 1900-12 mars 1901, *R. G. M. C.*, **5**, 155.

Préparation de colorants de la série de l'anthracène solubles dans l'eau [*Badische*] (E. P. 1358, 24 janv.-7 déc. 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 274, B. F. 308661.

Colorants de la série de l'anthracène [*Badische*] (E. P. 20719, 16 nov. 1900-26 oct. 1901). Voy. B. F. 305831, *R. G. M. C.*, **5**, 155.

Colorants anthracéniques acides, variant du bleu au vert [*Badische*] (E. P. 20718, 16 nov. 1900-19 oct. 1901). Voy. B. F. 307912, *R. G. M. C.*, **5**, 184.

AZONIUM. — **Production de colorants de la série de la thiazine et de mat. intermédiaires pour la préparation de ces colorants** [*Kehrmann*] E. P. 23902, 31 déc. 1900-2 nov. 1901. Voy. B. F. 307108, *R. G. M. C.*, **5**, 275.

LAQUES. — **Fabrication de laques colorées doubles, solides à l'eau et à l'alcool** [*Meister*] (E. P. 5167, 11 mars 1901-9 janv. 1902).

On forme des laques colorées solides en précipitant les couleurs nitrées (jaune de naphtol) azoïques (crocéine brillante, rouge pour drap, couleurs dianil, etc. . acides (vert acide, bleu patenté, érioglaucine, etc.), de résorcine (éosine, phloxine, rose bengale, etc. . au moyen des oxydes hydratés de plomb, de zinc et de chaux en présence d'hydrate d'alumine. Ces laques sont intéressantes pour la fabrication des papiers peints et l'impression lithographique.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Machines pour l'apprêt des velours et autres tissus à poils *J. Kerohaw* (E. P. 17354, 1er oct. 1900-7 sept. 1901).

Fabrication de tissus recouverts de substances finement divisées [*H. Markus*] (E. P. 20130, 13 nov. 1900-19 oct. 1901).

On répand les substances finement divisées sur un support, puis les transfère sur le tissu.

TEINTURE. — PROCÉDÉS. — **Perfectionnement au traitement ultérieur des teintures obtenues au moyen des colorants sulfurés** [*Action. Gesellschaft*] (E. P. 1285, 1901). Voy. B. F. 307255, *R. G. M. C.*, **5**, 186.

Procédé de préparation sur la fibre de colorants solides au lavage [*Bayer*] (E. P. 913, 14 janv.-9 nov. 1901. Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 186, B. F. 307041.

Production sur la fibre de nuances orangées résistant au lavage et à la lumière [*Badische*] E. P. 1787, 25 janv.-16 nov. 1901). Voy. B. F. 307424, *R. G. M. C.*, **5**, 272.

TEINTURE. — **Machines pour la teinture et autres traitements des filés sous forme de cannettes, etc.** [*W. Coventry*] E. P. 20332, 12 nov. 1900-14 sept. 1901).

Perfectionnement à l'E. P. 26602 [98].

Machines pour la teinture des matières textiles *G. de Keukelacre* (E. P. 22776, 13 déc. 1900-16 nov. 1901).

Cette invention se rapporte aux machines à teindre le coton en bourre ou la laine sur bobines et permet de charger et de décharger facilement la marchandise et d'assurer une circulation régulière des bains.

Les figures 63 et 64 représentent le plan et l'élévation d'une machine à teindre le coton en bourre, elle comprend une cuve en bois 1 et une pompe aspirante et foulante 2 réunie par 3 au fond de la cuve. La marchandise à teindre est disposée dans une caisse perforée mobile 6 figurée séparément : fig. 65 et 66, qui est ici en cuivre ; elle renferme une tubulure centrale perforée 7 qui s'adapte sur l'extrémité 9 du tuyau 3.

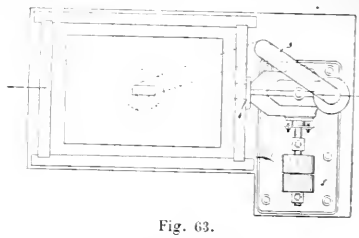


Fig. 63.

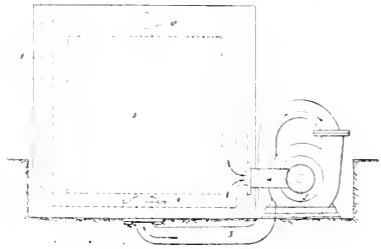


Fig. 64.

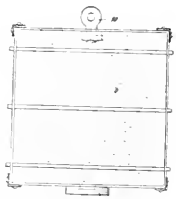


Fig. 65.

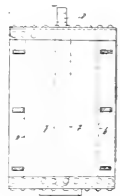


Fig. 66.

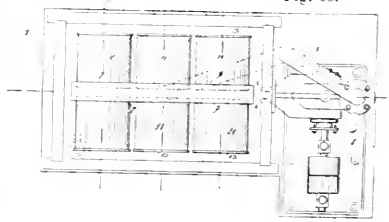


Fig. 67.

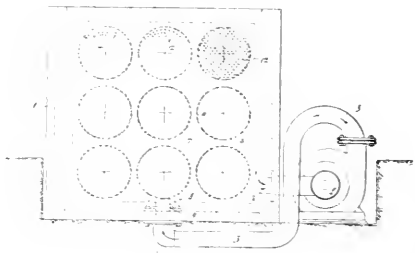


Fig. 68.

Cette caisse est remplie avec le coton à teindre, soulevée par le crochet 10 et placée dans la cuve, et

l'on fait circuler le bain de teinture au moyen de la pompe.

Pour la teinture sur bobines, on emploie le dispositif indiqué par les figures 67 et 68; la caisse mobile est formée par deux plaques métalliques 7 qui ne sont perforées qu'en face des boîtes 11 qui contiennent les bobines; ces boîtes sont fermées par les couvercles perforés 12, 13, de telle façon que la liqueur de teinture forcée entre les deux plaques perforées 7 et les boîtes 11 en sort par les perforations 12 des couvercles 13.

Perfectionn. aux machines pour la teinture des tissus avec les couleurs soufrées [*J. O. Obermaier*] (E. P. 15191, 25 août 1900- 25 oct. 1901).

Cet appareil qui convient à la teinture des couleurs soufrées en bain fortement alcalin de sulfure de sodium se compose d'une cuve de teinture *b* (fig. 72 et 73) et d'un réservoir *f*; d'une pompe *a* et de deux robinets à trois voies *c*, *d*. Le robinet *c* communique par un tuyau *i* (fig. 73) avec un réservoir d'eau, qui n'est pas indiqué sur la figure, et *d* réunit le tube vertical *e* à la cuve de teinture, *g* est un robinet d'eau. Le tuyau qui amène la liqueur du robinet *d* à la cuve débouche dans un cône perforé entouré d'un cylindre perforé *k* pour la distribution du bain.

Fig. 72.

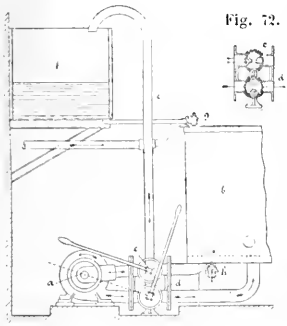


Fig. 73.

Fig. 69. Fig. 70.

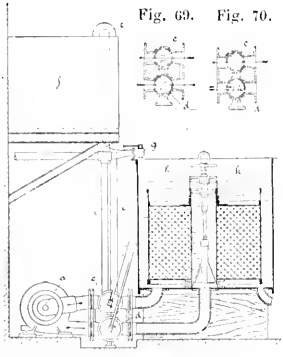


Fig. 71.

Au commencement, les robinets occupent la position des figures 69 et 70; la cuve est remplie d'eau par *g* et l'on fait circuler l'eau avec la pompe pour chasser l'air. On ajoute alors le colorant et effectue la teinture, en continuant de faire circuler le liquide par la pompe, le bain doit couvrir le cylindre *k* pour que la liqueur divisée, sortant des perforations, n'arrive pas au contact de l'air. Après la teinture, on tourne le robinet de 90° (fig. 71), la liqueur est retirée de la cuve par *c* et envoyée par *e* dans le réservoir *f*, ce qui s'effectue en une demi-minute. Pour rincer la marchandise, on ouvre le robinet *h* et met les robinets *c d* dans la position des figures 65 et 66, de façon que la marchandise reçoit de l'eau de l'extérieur par *g* et de l'intérieur par l'intermédiaire de la pompe et de *c d*. Avec la plupart des couleurs, le lavage dans cet appareil ne demande qu'une minute.

Appareil pour la teinture, le blanchiment du coton et autres substances textiles [*Ashworth et Lindley*] (E. P. 939, 15 janv.-21 déc. 1901). Perfectionnement à l'E. P. 14528[99] (= B. F. 302080, *R. G. M. C.*, **5**, 123).

On adjoint un injecteur à vapeur pour retirer la liqueur du bain et la renvoyer dans l'appareil.

Machines pour la teinture des filés, etc. [*E. Preston*] (E. P. 21542, 23 nov. 1900-14 sept. 1901).

Méthode pour la production de dessins sur les tissus par teinture [*J. Bolland*] (E. P. 17508, 3 oct. 1900-3 oct. 1901).

On préserve certaines parties des tissus, filés, fils au moyen de métaux mous. Par exemple, on pince une portion du tissu dans un anneau de plomb qui empêche le contact avec la liqueur de teinture.

Machine à teindre et à encoller simultanément les chaînes ourdies sur rouleaux d'ensouples [*Masseron, Pivert et Chaplet, Mueller et Caquelin*] (E. P. 17619, 18 juill.-5 oct. 1901). Voy. B. F. 298184, *R. G. M. C.*, **5**, 92.

Méthode et appareil pour le vaporisage des pièces de tissus [*W. Mycock*] (E. P. 21101, 23 nov. 1900-19 oct. 1901).

Les tissus sont enroulés sur un cylindre perforé que l'on place dans une chambre close où l'on admet de la vapeur qui est obligée de traverser les tissus de la périphérie vers le centre. La figure 74 est l'élévation de l'appareil, la figure 75, le plan. Le tube perforé *b* est vissé sur a^2 qui fait partie de la

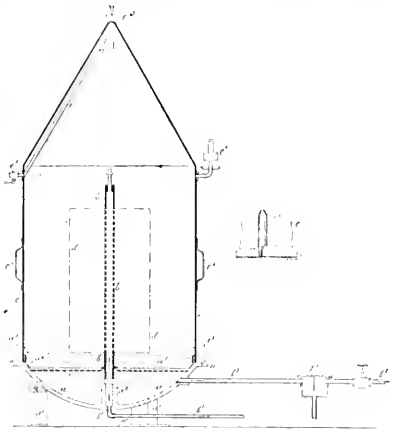


Fig. 74.

base *a* en fonte, et communique avec un tuyau b^1. La vapeur fournie par b^2 se distribue à travers la

plaque perforée a^5 dans la chambre formée par a, b et c. Les tiges a^3 présentant une fente (fig. 1 a) maintiennent la partie supérieure c sur a. Le tissu

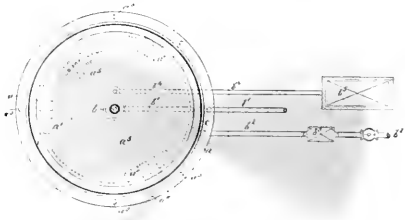


Fig. 53.

étant enroulé sur b on fait arriver la vapeur, laisse l'air s'échapper par c^1, puis force la vapeur à traverser le tissu et passer dans b, b^1. L'eau condensée s'écoule par b^4 dans b^5.

Systèmes de chaine pour les machines à teindre et à sécher les tissus [*Soc. Bemberg*] (E. P. 18701, 19 oct.-1900-31 août 1901). Voy. B. F. 306141, *R. G. M. C.*, **5**, 124 (2)

Impression d'indigo sur soie et coton [*Badische*] (E. P. 1159 17 janv.-31 déc. 1901). Voy. add. du 20 janv. 1901 au B. F. 306137, *R. G. M. C.*, **5**, 191.

Machine pour étendre et teindre les filés mercerisés [*J. Dobler*] (E. P. 2697, 7 févr.-15 juin 1901). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 283, B. F., 307800.

LA LOI DES BREVETS EN ANGLETERRE

Par René-J. LÉVY.

La proposition d'amendement de la loi des brevets de 1883 qui vient d'être placée par M. Gerald Balfour devant la *House of Commons* le 10 février 1902, est le résultat des efforts des cinq dernières années des diverses Chambres de commerce à la tête desquelles il faut citer celle de Manchester et d'autres institutions commerciales et industrielles. Cette proposition comprend certaines additions et certains changements à la loi principale; nous allons en indiquer le sens :

1° *Examen préalable.* — La proposition introduit un examen préalable sur la nouveauté de l'invention; c'est un compromis entre le système actuel et celui de l'Allemagne et des États Unis. Il est décidé que : « Quand la spécification complète d'un brevet « sera déposée, l'examinateur recherchera à côté de « ce qu'indique la loi de 1883) si l'invention a été revendiquée en partie ou complètement dans une « spécification complète publiée dans les cinquante « dernières années. »

Cet examen n'établit donc pas la nouveauté ou non d'une invention puisqu'il ne tient compte que des inventions des spécifications de brevets complétées en Angleterre dans les cinquante années.

2° *Licences obligatoires.* — D'après la section 22 de la loi de 1883, le *Board of Trade* peut ordonner d'accorder des licences sous des conditions raisonnables s'il est prouvé que : *a*, le brevet n'est pas exploité dans le Royaume-Uni; *b*. que les besoins du public ne sont pas satisfaits; *c*. qu'une personne est empêchée d'utiliser une invention dépendante. Ce qui précède est remplacé par l'article suivant : « S'il est prouvé que les exigences du public ne sont pas satisfaites par suite de la négligence ou du refus du breveté de travailler son invention, ou d'accorder des licences, la cour peut ordonner que des licences soient accordées dans des conditions raisonnables. » Plusieurs paragraphes règlent les détails de procédure et permettent d'en appeler au jugement de la cour devant une cour d'appel et enfin avec la permission de celle-ci devant la *House of Lords*.

Quelques procès ont montré que l'article 22 était rédigé en termes trop ambigus. On reproche à l'article amendé de rejeter les sous-articles *a* et *c* de l'ancien paragraphe et de ne pas établir soit l'exploitation obligatoire de l'invention dans la Grande Bretagne, soit l'obligation d'accorder des licences. Puis la juridiction qui était le *Board of Trade* est remplacée par la Haute-Cour, avec appel, ce qui peut faire traîner les procès pendant quelques années pendant lesquelles le brevet peut perdre toute sa valeur, et coûter de 50 à 100 000 francs.

Le comité spécial de la Chambre de commerce de Manchester a récemment passé la résolution suivante; qu'il soit décidé que : « Un brevet pourra être révoqué s'il est prouvé que l'article breveté dans ce pays est fabriqué à l'étranger et pas en Angleterre ». C'est ce qui a lieu dans presque tous les pays (1) (France, Allemagne, Autriche, Hongrie, Russie, Italie, etc.) à l'exception des États-Unis.

Le projet de loi dont nous avons essayé d'indiquer la portée n'a pas satisfait une grande partie des personnes intéressées et une députation s'est présentée le 20 mars devant M. Gerald Balfour, le président du *Board of Trade* en vue de faire introduire dans la loi des brevets l'exploitation obligatoire dans le pays. Cette députation comprenait : les différentes Chambres de commerce, la Société pour l'industrie chimique, l'Association des Ingénieurs de Manchester; l'United alkali company, l'Association des Calico Printers, l'Association des Teinturiers de Bradford, etc., et 30 membres du Parlement.

Le même jour l'Institut des Agents de brevets présentait une députation, d'après laquelle l'exploitation obligatoire n'était pas nécessaire. D'après M. Ivan Levinstein, cette opinion des agents de Londres dont la clientèle est surtout étrangère ne serait pas générale. M. Balfour après avoir entendu ces deux députations s'est déclaré pour un remaniement de la deuxième partie du projet, sans se prononcer définitivement sur l'exploitation obligatoire.

(1) En France un brevet est révoqué s'il n'est pas exploité deux ans après son acceptation ou si l'exploitation cesse pendant deux années consécutives (art. 32), ou si des produits fabriqués suivant le brevet sont introduits en France.

En Allemagne tout brevet peut être révoqué après trois années si l'inventeur ne fait pas son possible pour exploiter l'invention ou refuse d'accorder des licences demandées dans l'intérêt du public.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÉVRE.

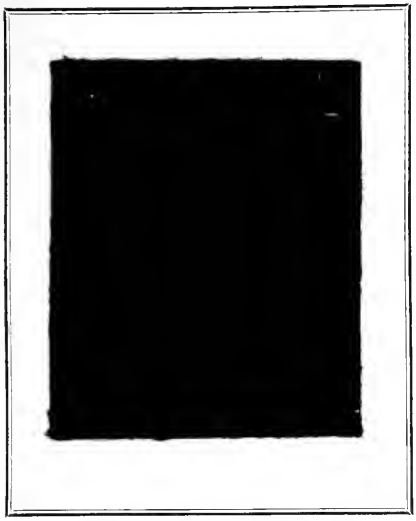
Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

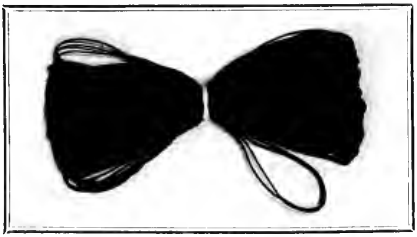
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 66 TOME VI. 1er Juin 1902.

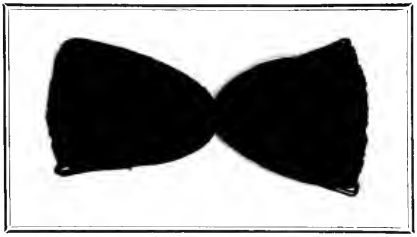
CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 6.



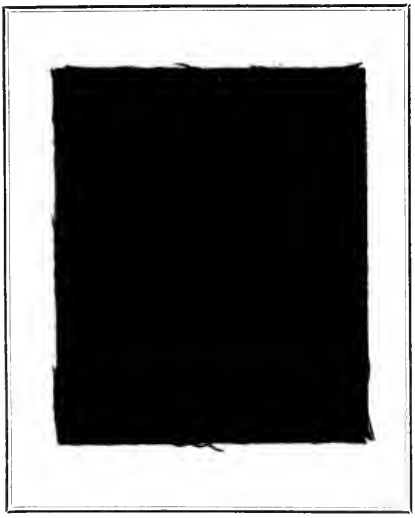
N° 41. — **Vert diamant SS** (*Bayer*).



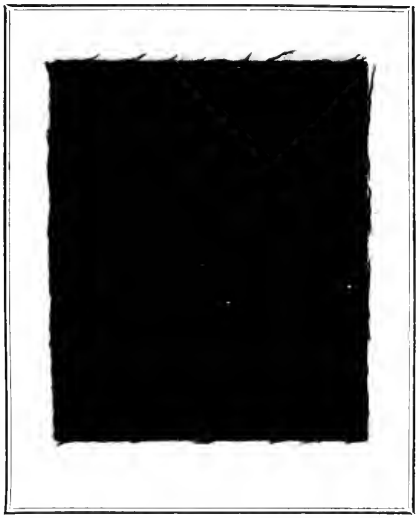
N° 42. — **Noir d'alizarine** procédé Beltzer.



N° 43. — **Noir Saint-Denis B** (*Soc. Saint-Denis*).



N° 44. — **Gris d'alizarine à l'acide G** 2 0/0 non chromé



N° 45. — **Gris d'alizarine à l'acide G** 2 0/0 chromé.

Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 67. — Tome VI — 1er juillet 1902

LES COLORATIONS VITALES

Par M. M. NICOLLE.

On sait que, d'ordinaire, il est indiqué de traiter les tissus animaux ou végétaux, avant de les colorer, par divers réactifs dont l'effet consiste à fixer, le mieux possible, la forme et la structure que les cellules possédaient pendant leur vie, et à les fixer de telle sorte qu'elles ne soient pas altérées au cours des manipulations ultérieures. Le plus souvent, ces réactifs, nommés fixateurs, favorisent aussi les colorations. Dans certains cas, cependant, on préfère, à ce mode courant de teinture, les colorations dites *vitales*.

Au sens strict du mot, les colorations vitales sont celles que l'on réalise en faisant agir les matières colorantes sur les êtres ou éléments encore vivants. Mais nous démontrerons par la suite que les mêmes résultats peuvent être obtenus avec des êtres ou éléments privés de vie depuis un temps appréciable et que, d'autre part, beaucoup de colorations, considérées comme vitales, ne se produisent en réalité qu'après la mort des cellules.

L'emploi des matières colorantes, dans les sciences naturelles (nous laissons de côté, bien entendu, ce qui concerne la teinture des tissus fixés par les réactifs), n'est point aussi récent qu'on pourrait le croire. Dès 1739, en effet, Duhamel eut l'idée de mêler de la garance à la nourriture de certains animaux, pour étudier le développement du tissu osseux. Ces expériences furent souvent répétées par la suite, à l'aide de divers colorants végétaux.

Depuis les travaux de Heidenhain (1875), les physiologistes ont eu volontiers recours à l'emploi des couleurs, afin d'approfondir le mécanisme des sécrétions. Ils ont pu ainsi établir que, dans presque toute la série animale, le rein se compose de deux systèmes histologiques, dont l'un élimine le carmin d'indigo et divers autres colorants (fuchsine acide, vésuvine, safranine, vert de méthyle, etc.), et l'autre le carminate d'ammoniaque et la teinture bleue de tournesol. Chez les vertébrés, le premier est représenté par les cellules des tubes contournés (fig. 76), dans les bâtonnets desquelles on retrouve la matière colorante employée, le second par l'appareil glomérulaire. Notons, pour ce qui concerne le carmin d'indigo, que cette substance s'élimine aussi par le foie (Chrzonszczewsky) et la glande sous-maxillaire (Krause).

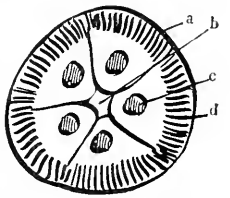


Fig. 76. — Schéma d'un tube contourné du rein (contenant cinq cellules).
a, membrane limitante; *b*, lumière; *c*, noyau; *d*, bâtonnets.

Récemment, il a été démontré que la recherche du bleu de méthylène, chez les malades auxquels on l'avait administré, fournissait de très utiles renseignements sur la perméabilité rénale.

Citons encore, dans le même ordre d'idées, les travaux de M. Ehrlich, concernant le pouvoir réducteur des tissus, travaux réalisés à l'aide du bleu d'alizarine et du bleu d'indophénol.

Les recherches précédentes sont d'ordre purement physiologique, l'examen microscopique n'y représentant qu'un simple moyen d'étude; les suivantes se rapportent aux colorations vitales proprement dites; entre les deux, du reste, la limite est bien plus difficile à établir qu'on ne le croirait de prime abord.

L'histoire des colorations vitales proprement dites commence avec les travaux de M. Brandt (1879), de M. Henneguy (1881), et de M. Certes (1881), sur les infusoires.

Puis, vient le mémoire célèbre de M. Ehrlich (1886). Le savant allemand, auquel nous devons tant d'applications précieuses des couleurs en biologie, a montré qu'en administrant du bleu de méthylène aux animaux on réalisait une teinture élective des terminaisons nerveuses. Cette découverte, qui jette un grand jour sur le mécanisme de bien des intoxications, en

schématisant l'affinité des éléments nerveux pour divers poisons (nous y avons déjà fait allusion, dans notre article « *Diastases et matières colorantes* »), a servi également de point de départ à de nombreux travaux concernant l'histologie fine de ces éléments.

La coloration vitale des cellules végétales a fait l'objet de bien des recherches, en tête desquelles se placent celles de M. Pfeffer (depuis 1886). Il est curieux de rappeler que Reichel, en 1788, avait déjà coloré les tissus des plantes à l'aide d'une décoction de bois de Fernambouc, pour étudier principalement le mode de répartition des vaisseaux.

Les travaux concernant les cellules végétales, comme ceux qui ont trait à la cytologie animale, ont fourni des renseignements précieux, non seulement sur la structure des éléments anatomiques, mais encore sur la réaction de leurs diverses parties, sur les phénomènes de réduction intracellulaires et sur le mécanisme de l'absorption et du rejet des substances dissoutes.

Signalons enfin la coloration vitale des microbes, qui a donné lieu à des recherches intéressantes, telles que celles de MM. Matruchot, Buchner, Rosenstiehl, Sergent, etc.

Nous étudierons successivement : la coloration du système nerveux, par la méthode d'Ehrlich au bleu de méthylène — celle des autres tissus animaux, à l'aide de diverses couleurs — celle des protozoaires — celle des tissus végétaux — et celle des microbes (moisissures, levûres et bactéries). Puis, nous terminerons par quelques conclusions générales.

Coloration du système nerveux par la méthode d'Ehrlich au bleu de méthylène.

Travail fondamental de M. Ehrlich.

En 1886, avons-nous dit, M. Ehrlich fit connaître que le bleu de méthylène, administré aux animaux par diverses voies (la voie intraveineuse notamment, pour les vertébrés supérieurs), se fixe, en vertu d'une très curieuse électivité, sur les *terminaisons* nerveuses sensitives, plus rarement sur les terminaisons motrices (muscles des yeux, de la langue, etc.). On le retrouve aussi dans les *centres*, particulièrement dans le bulbe, où il teinte certaines fibres assez volumineuses. Enfin, dans les cellules ganglionnaires du sympatique de la grenouille (fig. 77), on constate que le prolongement rectiligne demeure incolore, tandis que le prolongement spiral, bien dessiné par le bleu, s'épanouit en un réseau de fibrilles à la surface de chacune de ces cellules.

Les phénomènes observés sont évidemment dus à une affinité spéciale des cylindres-axes pour le colorant employé. Mais cette affinité ne saurait expliquer pourquoi tous les cylindres-axes de l'économie, dont la composition doit différer bien peu, ne prennent pas le bleu de méthylène. M. Ehrlich invoque la réaction alcaline et la richesse en oxygène très marquées de certaines terminaisons nerveuses. Bien que ces explications aient été fortement contestées, le savant allemand semble ne pas vouloir les abandonner, car voici ce qu'il fait observer dans un travail récent. Si on nourrit des souris avec divers dérivés de la paraphénylène - diamine, on obtient une coloration brune exclusive de certains territoires musculaires (muscles des yeux, de la langue et du larynx; diaphragme). Il s'agit ici d'une teinte uniforme des fibres striées, par un produit d'oxydation de l'amine ingérée. Or, les territoires en question sont précisément les seuls dans lesquels le bleu de méthylène teinte les terminaisons motrices (fig. 78). D'autre part, les muscles oculaires, lin-

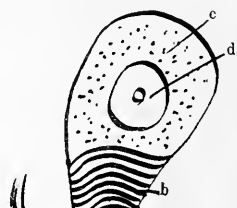


Fig. 77. — Schéma d'une cellule sympathique de la grenouille.

a, fibre droite; *b*, fibre spirale; *c*, protoplasma; *d*, noyau.

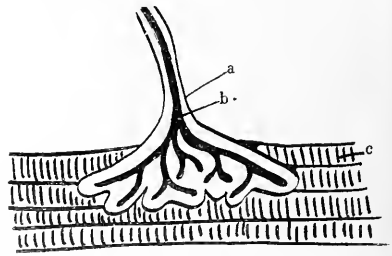


Fig. 78. — Schéma (très simplifié) d'une terminaison motrice.

a, gaine du nerf; *b*, cylindre-axe; *c*, fibres striées.

guaux, etc., travaillant sans cesse, doivent être le siège d'une nutrition intense et d'un abondant apport d'oxygène. Ils sont aussi le siège de plusieurs maladies. Sans nier le grand intérêt de ces analogies, on ne peut guère attacher une importance capitale à la richesse en oxygène, lorsqu'on voit les terminaisons nerveuses demeurer colorables longtemps après la mort des animaux. De même pour l'alcalinité, sur laquelle nous n'insisterons pas.

M. Ehrlich a tout d'abord pensé que, seules, les couleurs de la série thionique (bleu de méthylène, thionine, diméthylthionine symé-

trique, azur de méthylène, etc.), jouissaient du pouvoir de se localiser sur les cylindres-axes. Mais, par la suite, il a constaté que deux autres composés (notamment un azoïque, provenant de la combinaison de la dyméthylsafranine diazotée avec la dyméthylaniline) partageaient cette propriété.

Notons, en passant, que si les substances précédentes manifestent une affinité quasi-spécifique pour les terminaisons nerveuses, un certain nombre de colorants se montrent susceptibles de teindre la substance grise des centres (chrysoïdine, rouge neutre, phosphine, flavaniline, bleu d'alizarine, d'après Ehrlich; rouge Congo, d'après Griesbach). Fait intéressant, les sulfo-conjugués correspondants ont perdu toute propriété « neurotrope » (Ehrlich).

Méthodes diverses de coloration du système nerveux par le bleu de méthylène.

Telle est, en résumé, la découverte de M. Ehrlich. Elle a donné naissance à de très nombreux travaux, dont nous allons résumer les points essentiels.

Les auteurs ont employé, avec le même succès, semble-t-il, le « bleu médicinal pur » d'Ehrlich, le bleu BX de la Badische, un bleu de Höchst contenant $ZnCl^2$ (que MM. Krause et Philippson considèrent comme le meilleur de tous), et le bleu de toluidine (Semi Meyer). Afin de ne point altérer les éléments anatomiques, on dissout la couleur dans la solution saline, dite « eau physiologique » (NaCl à 0,75 %). Le titre varie énormément suivant les cas, mais, *pour teindre les terminaisons nerveuses* in vivo, *il faut toujours employer une dose mortelle* à bref délai. Nous verrons plus tard que le bleu de méthylène, administré à dose inoffensive, respecte au contraire complètement les cylindres-axes.

Dans la méthode d'Ehrlich, la couleur se trouve fixée, par les éléments nerveux, à l'état de leuco-dérivé. Que l'on soumette alors les tissus à l'action de l'air ou d'une substance oxydante, et le bleu sera régénéré au niveau de ces éléments. La teinte, aussitôt apparue, ne tarde pas à augmenter; puis, elle persiste pendant quelque temps et s'évanouit ensuite peu à peu. Si donc, appliquée à l'étude du système nerveux, la méthode *originelle* d'Ehrlich l'emporte sous bien des rapports sur le vieux procédé classique de l'imprégnation aurique, elle lui demeure inférieure par la fugacité des résultats obtenus. Heureusement, on a pu remédier à ce défaut fondamental.

Ainsi que l'a fort bien exposé M. Regaud, dans un travail des plus intéressants, l'obtention de préparations persistantes comprend trois temps : 1° établir le contact entre les éléments nerveux et la couleur; 2° oxyder ceux de ces éléments qui ont fixé le bleu; 3° rendre la coloration définitive.

I

Le contact entre les éléments nerveux et le bleu peut se réaliser de diverses façons : en injectant la couleur dans les vaisseaux; en l'injectant sous la peau; en l'injectant dans le tissu à étudier; enfin, en détachant des fragments de ce tissu (frais), que l'on immerge au sein de la solution colorante.

La *méthode intravasculaire* comprend trois variantes. Quelques auteurs introduisent la couleur dans le cœur droit, et laissent ainsi l'animal s'injecter lui-même; il faut alors, chez les vertébrés supérieurs, pratiquer la respiration artificielle, pour prolonger la vie.

D'autres savants ont recours à la voie artérielle. Si l'on fait usage d'une solution concentrée de bleu, la dose injectée n'est jamais fort considérable, et il suffit de l'introduire purement et simplement dans le vaisseau choisi; mais, si l'on emploie une solution étendue, il faut commencer par saigner le sujet à blanc, puis on injecte le liquide colorant (préalablement porté à la température du corps, dans le cas d'un animal à sang chaud). Sous l'influence de l'injection, les mouvements cardiaques, arrêtés par la saignée, ne tardent pas à reprendre, et la couleur pénètre sans difficulté dans toute la circulation. A chaque seringue de bleu, on voit les muqueuses externes se teindre fortement, puis se décolorer.

Le plus souvent, on injecte le colorant dans le système veineux (grande veine cutanée de la grenouille, veine auriculaire du lapin, etc.). Il est inutile ici de pratiquer préalablement une saignée. Mais, quand on se propose de faire durer le plus longtemps possible l'injection, de manière à introduire de grandes quantités de bleu dans l'organisme, il devient nécessaire, chez les animaux à sang chaud, de chauffer le liquide et de maintenir le sujet à une température convenable, en l'entourant de linges chauds.

La *voie hypodermique* se trouve indiquée dans certains cas. Chez la grenouille, qui ne possède point de tissu cellulaire sous-cutané, mais bien des sacs et espaces lymphatiques, elle constitue un excellent moyen de faire pénétrer le bleu. Certains auteurs ont même proposé de déposer celui-ci, en nature, dans le sac lymphatique dorsal.

Les *injections interstitielles*, dans les tissus que l'on désire étudier, offrent des avantages évidents. Pareillement, M. Dogiel s'est adressé à la voie intra-abdominale, pour colorer les terminaisons nerveuses du péritoine.

Le même savant a montré que le procédé le plus commode de tous consiste à immerger les tissus, fraîchement excisés, dans la solution colorante. Actuellement, ce *procédé direct* est presque exclusivement employé, ce qui se comprend sans peine; il ne donne pas toujours, cependant, des résultats aussi satisfaisants que les autres

et, en particulier, que l'injection intravasculaire, avec laquelle on la combinera parfois avantageusement (Dogiel). La durée du séjour des pièces dans la solution colorante dépend de la concentration de celle-ci, de la nature des tissus et du but qu'on se propose. Nous ne pouvons insister sur ces points, trop spéciaux.

II

Le bleu étant fixé à l'état de leuco-dérivé sur les éléments nerveux, il convient, quelle que soit la méthode employée, d'exposer les pièces à l'air (dans la solution physiologique), pour régénérer le colorant.

On aura soin de ne pas attendre trop longtemps. Dans le cas d'un sujet vivant, il peut même être indiqué de sacrifier celui-ci avant que les progrès de l'intoxication aient amené la mort.

Notons toutefois que, chez les animaux à sang froid, l'évolution des phénomènes est infiniment plus lente que chez les vertébrés supérieurs. Ainsi, M. Sigmund Meyer a pu retrouver les terminaisons nerveuses de la grenouille encore convenablement colorées, cinq jours après la mort.

III

Nous avons dit précédemment que les colorations obtenues étaient très fugaces. On conçoit donc que les auteurs se soient attachés à *fixer* le bleu dans les tissus, sous forme d'un composé insoluble. Le problème est plus complexe qu'on ne le croirait de prime abord. Un fixateur parfait doit, en effet : insolubiliser le bleu, de telle façon qu'il ne se redissolve pas lors des diverses manipulations ultérieures; l'insolubiliser sous forme d'un très fin précipité, de couleur foncée, et paraissant continu, même aux forts grossissements; ne pas précipiter d'autres substances dissoutes dans les humeurs; enfin, fixer (au sens histologique du mot) les éléments anatomiques du tissu que l'on étudie.

Comme répondant plus ou moins complètement à ces conditions, on a proposé nombre de réactifs, notamment le picrate d'ammoniaque, qui ne permet pas le « montage » au baume, et le sublimé, suivi du chlorure de platine, qui le permet parfaitement. Ces composés ne conviennent qu'aux préparations qui n'ont pas besoin d'être incluses dans la paraffine (pour ce qui concerne l'inclusion des pièces, nous renvoyons à notre article « *Matières colorantes et microbes* »). Pour les pièces destinées à l'inclusion, on recourra avantageusement à l'excellent procédé de Böthe. Ce savant emploie le molybdate d'ammoniaque, qu'il mélange à l'eau oxygénée, pour supprimer le temps d'exposition à l'air. On plonge les pièces dans la solution fortement refroidie et acidulée par HCl, puis on lave à l'eau et on inclut comme d'habitude.

Résultats obtenus.

L'injection intraveineuse, telle que l'a pratiquée tout d'abord M. Ehrlich, met en évidence, avons-nous dit, les terminaisons sensitives et quelques terminaisons motrices. D'après M. Arnstein, la majorité des terminaisons motrices se colore parfaitement, mais avec un certain retard, lorsque l'on réussit à prolonger la durée d'imprégnation de l'organisme par le bleu. Dans tous les cas, la méthode intraveineuse (ainsi que la méthode intra-artérielle, du reste) ne détermine aucune mise en évidence des cellules des centres nerveux. M. Semi Meyer a fait voir que, si l'on s'adresse à la voie sous-cutanée, on obtient des résultats tout différents : le système nerveux central fixe le bleu, tandis que les terminaisons périphériques sont, en général, moins bien colorées que par les procédés intravasculaires. C'est que la voie sous-cutanée permet d'introduire une plus grande quantité de colorant, et, conséquemment, d'en amener une plus grande quantité au contact des cellules centrales, moins sensibles au bleu que les cylindres-axes. La coloration de ces cellules fig. 79) commence par le noyau, puis s'étend

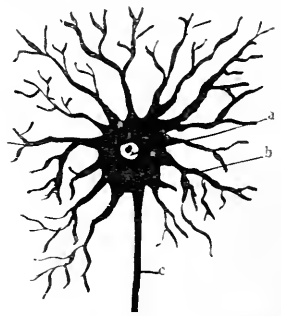


Fig. 79. — Schéma d'une cellule nerveuse des centres. *a*, noyau ; *b*, dendrites ; *c*, cylindre-axe.

peu à peu au prolongement cylindre-axile et ensuite aux autres prolongements (ou dendrites).

La méthode de Semi Meyer, excellente pour le cerveau, le cervelet et le bulbe, redeviendrait inférieure à l'injection intraveineuse pour la moelle épinière, d'après MM. Krause et Philippson. Il est vrai que ces savants administrent le bleu à doses filées, ce qui permet, comme dans le procédé sous-cutané, d'injecter de fortes quantités de colorant. Les mêmes auteurs ont également employé, pour teindre les cellules de la moelle, la voie intrapéritonéale, mais avec un succès moindre.

Quant à la coloration directe, elle convient à toute espèce de préparations : cellules des centres, terminaisons sensitives et motrices, etc. Mais

nous rappellerons que les résultats demeurent parfois inférieurs à ceux qu'on obtient par les autres procédés.

Théorie de coloration d'Ehrlich.

La coloration d'Ehrlich mérite-t-elle le nom de *vitale*, qui lui a été donné par son inventeur et que l'usage a conservé? Pas plus que la majorité des auteurs, nous ne saurions l'admettre. Dans le cas des tissus fraîchement excisés, on pouvait invoquer une persistance de la « vie locale ». De même, après injection chez des animaux saignés à blanc ou récemment tués par $ClHCl^3$. Mais, que dire des expériences suivantes? M. Sigmund Mayer colore les terminaisons nerveuses, en introduisant le bleu dans le sac lymphatique dorsal d'une grenouille, morte quarante-huit heures auparavant — le même savant met en évidence ces terminaisons, en injectant l'artère d'un membre humain, amputé depuis quinze heures — enfin, M. Dogiel réussit, en s'adressant à des muscles de grenouille, huit jours après leur ablation.

Mais, déjà, le simple fait qu'on ne colore, *in vivo*, les éléments nerveux qu'en recourant à des doses toxiques de bleu, n'est-il pas assez significatif?

Il ne reste donc de bien établi (et ces résultats sont fort précieux en histologie et en toxicologie expérimentale) qu'une affinité spéciale des éléments nerveux, *non modifiés par les réactifs*, pour le bleu de méthylène et quelques autres couleurs. Vis-à-vis de ces mêmes éléments, préalablement fixés, les colorants en question se comportent au contraire d'une façon absolument différente : ils ne teintent plus les fibres terminales.

Pour en finir avec la méthode d'Ehrlich, nous citerons deux curieuses expériences du savant allemand. La première montre que, si on mélange au bleu de méthylène de l'orange G, de manière à obtenir une solution de teinte verte, on ne colore plus les terminaisons nerveuses. L'orange G fait donc perdre au bleu son affinité caractéristique pour les cylindres-axes. Inversement, le bleu confère, au brun de Bismarck, cette affinité qu'il ne possédait point. Si on injecte, en effet, un mélange des deux colorants, les terminaisons nerveuses prennent d'abord un ton mixte, puis une teinte exclusivement brune, lorsque le bleu, le plus fugace des deux, a disparu.

Coloration des autres tissus animaux, a l'aide de diverses couleurs.

Nous distinguerons trois cas : la *coloration par injection* de couleur à l'animal vivant, appliquée surtout aux vertébrés supérieurs — la *coloration par teinture du milieu* ambiant, appliquée aux larves de batraciens et, d'une façon générale, aux petits animaux aquatiques — et la *coloration directe*, appliquée à toutes sortes de cellules ou tissus isolés de l'organisme. Puis, nous tirerons quelques conclusions des travaux passés en revue dans ce chapitre.

Coloration par injection.

Généralités. — M. Ehrlich, inoculant au lapin diverses matières colorantes, a bien mis en évidence leur électivité variable. Certaines ne se fixent que sur un seul tissu (couleurs « monotropes »); le fait est rare. Les autres manifestent de l'affinité vis-à-vis de plusieurs systèmes organiques, tout en conservant d'ordinaire une incontestable prédilection pour tel ou tel d'entre eux (couleurs « polytropes »). Citons quelques exemples. Le rouge neutre et le « Brillantcresylblau » teignent le plus grand nombre des parenchymes intensivement et d'une façon homogène. Le bleu d'alizarine se fixe sur le cerveau (substance grise), le rein et principalement la glande sous-maxillaire. L'orangé d'acridine et le bleu de méthylène diméthylamidé colorent électivement le corps thyroïde; le vert de diméthylphénylène, le tissu graisseux, etc. Notons que la plupart des composés qui teignent la substance grise teignent également le tissu adipeux et rappelons que les sulfoconjugués correspondants ne présentent plus cette propriété.

Les couleurs, introduites dans l'organisme, sont évacuées, pour la plupart, par l'urine. Certaines, cependant (qui offrent un poids moléculaire élevé et ne diffusent pas, telle la benzopurpurine), s'éliminent par l'intestin et la bile; un petit nombre, par la salive (bleu d'alizarine); enfin, de rares exemplaires, par les glandes de la sueur (couleurs de la série de la phosphine).

M. Ehrlich n'a malheureusement pas donné de détails plus circonstanciés (notamment au point de vue histologique) sur le résultat des recherches dont il vient d'être question. Exception faite, toutefois, pour ce qui concerne le rouge neutre et le bleu de méthylène (*ubi infra*).

Comme exemples de coloration par injection, nous résumerons, en suivant l'ordre chronologique, les travaux de M. Griesbach sur le jaune métanil — de M. Ehrlich sur le rouge neutre et le bleu de méthylène — et de M. Galeotti sur diverses matières colorantes.

Travail de M. Griesbach. — Si l'on injecte, dans le sac lymphatique dorsal de la grenouille, 5 à 10 c. c. de solution saturée de jaune métanil (ou 4 c. c., dans la grande veine cutanée), on tue l'animal plus ou moins rapidement et on retrouve la couleur dans presque tous les organes, sauf le système nerveux et le myocarde. Vient-on à sacrifier le sujet par hémorragie, alors qu'il offre une teinte jaune rouge très marquée, on note, en examinant les divers tissus colorés, que le jaune s'est localisé dans le protoplasma des cellules, épargnant le noyau et les granulations intracellulaires. (Nous prions

le lecteur de se rappeler que les cellules animales offrent, entre autres parties constituantes, un noyau, un protoplasma et des granulations de nature fort diverse ; ces données, très simples, serviront à bien comprendre les travaux suivants.)

Travaux de M. Ehrlich. — Lorsqu'on administre le *rouge neutre* aux animaux, soit par la voie intraveineuse, soit par la voie sous-cutanée, soit même par ingestion, on voit la couleur (très bien tolérée) se généraliser à tout l'organisme ; l'examen microscopique la montre, sous l'aspect de granulations, dans un grand nombre de cellules. Parmi ces granulations, il faut distinguer celles qui préexistaient et sur lesquelles le rouge s'est simplement fixé et celles qui ne préexistaient pas, mais résultent de combinaisons insolubles, formées par le colorant avec certaines substances dissoutes dans les cellules. La plupart des granules offrent une teinte rouge orange, traduisant leur nature faiblement basique (on sait que le rouge neutre vire à l'orange, puis au jaune, sous l'influence des alcalis).

Le *bleu de méthylène*, introduit dans l'économie, colore (en dehors des éléments nerveux) un certain nombre de granulations intracellulaires et, de plus, le protoplasma des îlots de Langerhans du pancréas, ainsi que diverses fibres musculaires lisses et striées (Ehrlich). Nous pouvons ajouter, pour être complet, que, par coloration directe, il se localise aussi au niveau des espaces lymphatiques et des ciments intercellulaires, à la manière du nitrate d'argent (Dogiel).]

Travail de M. Galeotti. — L'auteur a injecté une grande quantité de couleurs dans le péritoine de la salamandre (*S. maculata*) et du triton (*T. cristatus*). Il a vu la mort survenir, aux doses employées, avec : le vert de méthyle, la fuchsine acide, l'acide picrique, l'eosine à l'eau, la safranine, la cyanine et le bleu d'alizarine. Elle ne survenait point avec : la fuchsine, le violet de gentiane, la coralline, le brun de Bismarck, le bleu de méthylène, le rouge neutre, divers azoïques et l'induline (acide) ; on sacrifiait alors les animaux au moment opportun, pour étudier la répartition de la couleur.

Parmi les composés employés, les uns disparaissent très vite (fuchsine, safranine) — les autres ne teignent que quelques granulations et noyaux, dans le péritoine et dans certains canalicules de l'écorce rénale (violet de gentiane, vert de méthyle, fuchsine acide, coralline, azoïques divers, induline, cyanine) — certains engendrent une coloration diffuse des organes (acide picrique, éosine) — d'autres se comportent à la fois comme ces derniers et ceux qui précèdent (bleu d'alizarine) — d'autres, enfin, se localisent sur les granules intracellulaires (rouge neutre, bleu de méthylène, brun de Bismarck).

Nous connaissons déjà l'action du rouge neutre et du bleu de méthylène ; nous reviendrons, en peu de mots, sur celui-ci et nous mentionnerons les résultats fournis par le brun de Bismarck.

Lorsqu'on injecte le bleu à dose inoffensive et que l'on sacrifie les animaux, trente-six heures après, on trouve des grains colorés dans les cellules hépatiques et rénales, dans l'épithélium de l'intestin, dans les muscles et dans les globules sanguins (rouges et blancs). Les cellules adipeuses et les gouttes graisseuses, contenues dans les éléments du foie, ont également pris la couleur. Enfin, le périnèvre (enveloppe des nerfs) et la substance interfibrillaire (qui sépare les tubes nerveux) apparaissent fortement teintés, tandis que *les cylindres-axes demeurent incolores*. Rappelons qu'ils ne sont mis en évidence que si on administre le bleu à dose mortelle.

Quinze jours après l'injection d'une quantité inoffensive de bleu, M. Galeotti a pu retrouver encore celui-ci dans quelques granulations de l'épithélium intestinal et les cellules rénales et spléniques.

Le brun de Bismarck se comporte absolument comme le bleu de méthylène (nous rappellerons toutefois que, même à dose toxique, il ne colore pas les terminaisons nerveuses).

Coloration par teinture du milieu ambiant.

Nous nous contenterons de résumer les expériences de MM. Schultze, Martinotti et Ehrlich sur les larves de batraciens.

Expériences de M. Schultze. — Ce sont les premières en date. Si on plonge des larves de triton ou de grenouille dans une solution de *bleu de méthylène*, chimiquement pur, à $^1/_{10}{}^5$–$^1/_{10}{}^5$, elles présentent, déjà après vingt-quatre heures, une coloration nette de certains granules de l'épithélium intestinal et des hématies. Lorsque la concentration du liquide est faible ($^1/_{10}{}^6$), on voit la teinte se manifester tout d'abord au-dessous du pylore, sous forme d'un anneau bleu bien distinct à l'œil nu. Avec une solution à $^1/_{10}{}^5$, on trouve, au bout de huit jours, que toutes les parties du corps, non pigmentées, ont pris un ton bleu foncé. La couleur s'est localisée aux granules intracellulaires, respectant le noyau et le protoplasma. M. Ehrlich admet que les granulations observées correspondent aux deux variétés indiquées plus haut à propos du rouge neutre. Lorsqu'on place les larves colorées dans l'eau ordinaire, elles perdent leur teinte bleue en une huitaine de jours.

M. Schultze a obtenu des résultats analogues chez les batraciens adultes, en leur faisant ingérer le bleu de méthylène.

Expériences de M. Martinotti. — Pour colorer des têtards de grenouille, d'après la méthode de Schultze, l'auteur s'est adressé à diverses solutions colorantes. Il a dû rejeter, comme nuisibles, le vert de méthyle, le rouge

de Magdala et l'acide rosolique et, comme encore plus toxiques, la cyanine, le bleu Victoria, le violet de méthyle et le dahlia. L'orange, le bordeaux, et surtout le bleu de méthylène et le brun de Bismarck, se sont montrés inoffensifs.

Le *brun de Bismarck* est mieux toléré encore et plus rapidement absorbé que le bleu. Les larves, placées dans une solution étendue, renouvelée tous les jours, deviennent de plus en plus brunes. Remises dans l'eau ordinaire, elles ne tardent pas à se décolorer. Le brun se localise au niveau des granules intracellulaires, de même que le bleu de méthylène; on peut fixer aisément les préparations, à l'aide du sublimé ou de l'acide chromique.

Pendant toute la durée de l'expérience, la vitalité des animaux reste absolument normale; si on leur coupe la queue, elle se régénère comme d'habitude.

Expériences de M. Ehrlich. — Les têtards, plongés dans une solution de *rouge neutre* à $^1/_{10^5}$, se colorent, après un à deux jours, en rouge foncé. Ici encore, la couleur se fixe sur diverses granulations (et aussi, d'après M. Galeotti, sur le contenu des glandes mucipares).

En ajoutant au rouge neutre une trace de bleu de méthylène, M. Ehrlich a vu cette dernière couleur se localiser dans les granules des fibres musculaires lisses de l'intestin; tous les autres granules restaient teintés en rouge.

Coloration directe.

Comme exemples particulièrement intéressants, nous choisirons les recherches de M. Galeotti sur l'épithélium vibratile du pharynx de la salamandre (fig. 80) et celles, toutes récentes, de MM. Rosin et Bibergeil sur les leucocytes humains.

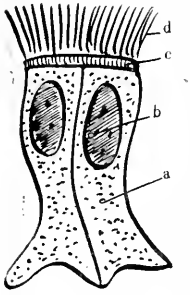


Fig. 80. — Schéma de deux cellules épithéliales vibratiles.

a, protoplasma (avec granulations); *b*, noyau; *c*, plateau; *d*, cils.

Recherches de M. Galeotti. — L'auteur a fait usage des mêmes couleurs que plus haut. Aux doses employées par lui, voici ce que l'on observe.

Avec l'acide picrique, l'éosine, le bleu d'alizarine et la fuchsine acide, mort rapide de la cellule, annoncée par la disparition des mouvements des cils vibratiles et suivie d'une coloration diffuse (légère, dans le cas de la fuchsine acide). — Avec le bleu de méthylène, le rouge neutre et le brun de Bismarck, couleurs peu toxiques comme nous le savons déjà, coloration *in vivo* des granules intracellulaires et même coloration légère du noyau, dans le cas du rouge neutre; après la mort, coloration totale des cellules. — Avec le vert de méthyle, mort rapide et coloration totale. — Avec la fuchsine (moyennement toxique), la cellule demeure incolore longtemps encore après sa mort. — Avec la coralline (moyennement toxique), teinture exclusive des granules, longtemps après la mort. — Avec divers azoïques et l'induline (peu toxiques), coloration de la cellule, lorsqu'elle vient à mourir. — Avec la safranine, mort rapide et coloration faible. — Avec la cyanine, mort rapide; teinture débutant par le noyau, puis mettant les granules en évidence; le protoplasma demeure incolore.

Recherches de MM. Rosin et Bibergeil. — Nous ne résumons ici que ce qui concerne les globules blancs.

MM. Rosin et Bibergeil ont fait agir, *entre autres colorants*, sur le sang frais, le bleu de méthylène, le rouge neutre, l'éosine à l'eau et un mélange d'éosine et de bleu de méthylène.

Dans le bleu de méthylène, le protoplasma des leucocytes se teinte d'abord en bleu pâle, puis se décolore (par un phénomène de réduction). Les mouvements amiboïdes cessent ensuite et les cellules deviennent rondes. Elles meurent alors et se colorent définitivement (y compris leurs noyaux).

Dans le rouge neutre, les granules ne tardent pas à se teinter, mais la mort de la cellule et la coloration définitive n'arrivent que tardivement. Les divers granules et les noyaux prennent des tons variables, en rapport avec leur degré d'alcalinité.

Dans l'éosine, on constate d'abord une exagération des mouvements amiboïdes. Puis, la cellule meurt et se colore d'une façon diffuse.

Dans le mélange d'éosine et de bleu de méthylène, les teintes obtenues sont les mêmes qu'avec le bleu seul, mais, de plus, les granules affectent des nuances variées (bleue, rouge, violette) selon leur nature.

Les leucocytes se « défendent » contre les matières colorantes en les détruisant, après réduction préalable lorsque le milieu qui les contient est peu aéré. M. Ehrlich et ses élèves ont mis cette propriété à profit dans certaines recherches. Il s'agissait de déterminer pendant combien de temps des globules blancs, soumis à diverses causes nuisibles, pouvaient continuer à vivre. On émulsionnait les leucocytes dans la solution saline physiologique, additionnée de bleu de méthylène, et on observait s'il survenait ou non une décoloration du mélange.

Nous verrons plus loin que les bactéries vivants se comportent comme les globules blancs; c'est sur leurs propriétés réductrices qu'est basée la méthode bien connue de M. Vaudin, pour reconnaître la plus ou moins grande richesse microbienne du lait. On additionne celui-ci de bleu de méthylène et on recherche au bout de combien de temps se produit la décoloration. Nous avons cru devoir parler de cette méthode par anticipation, à cause de son analogie évidente avec celle de M. Ehrlich.

Conclusions.

Les exemples, rassemblés dans ce chapitre, démontrent que les couleurs ne teignent que rarement une partie de la cellule essentielle à la vie, telle que le noyau ; et elles la teignent alors avec fort peu d'intensité, sans quoi la mort s'ensuivrait bientôt. Elles se fixent, au contraire, couramment sur les éléments qui ne prennent aucune part directe au fonctionnement cellulaire (granules divers, représentant des matériaux de réserve ou des enclaves destinées à être expulsées).

Par conséquent, toute coloration marquée du protoplasma, et surtout du noyau, devra être considérée pratiquement comme constituant un indice sûr de la mort cellulaire.

Ceci dit, il peut y avoir avantage, dans certaines études, à substituer la coloration vitale à la teinture après fixation.

Coloration des protozoaires.

Infusoires. — Depuis 1881, M. Certes a étudié l'action des couleurs sur les infusoires vivants et dit avoir obtenu la coloration de ces organismes, ainsi que de leurs noyaux, par le dahlia, le vert malachite, le rouge Congo, le bleu de méthylène, le rouge neutre, etc. M. Przesmycky a confirmé ces résultats, en ce qui concerne le rouge neutre et le bleu de méthylène.

En 1879, M. Brandt, traitant diverses espèces par le brun de Bismarck très étendu, n'avait observé qu'une teinture limitée aux granulations intracellulaires. Il admettait, en conséquence, que le protoplasma et le noyau ne se colorent qu'après la mort de l'infusoire.

M. Henneguy, qui s'est spécialement occupé de cette question, est d'avis que le noyau de quelques infusoires peut réellement se teindre *in vivo*, mais qu'on doit voir là un fait exceptionnel. M. Prowazek a abouti, de son côté, à des conclusions fort analogues.

M. Certes et M. Le Dantec ont coloré le pied des vorticellides, le premier avec le bleu C2B (Poirrier), le second avec l'alizarine sulfoconjuguée.

Amibes. — En 1858, Gerlach constatait que les amibes, plongées dans une solution de carmin, ne se teintent qu'après leur mort. M. Certes, au contraire, réussit plus tard à colorer ces rhizopodes et leurs noyaux à l'aide du vert acide (Poirrier) et du dahlia. Le fait a été contesté. Cependant, si l'on répète l'expérience, on se convainc que, non seulement le noyau peut se teinter avant la mort, mais que c'est cette coloration elle-même qui fait sans doute périr la cellule.

D'une façon générale, le noyau des protozoaires se colore mieux *in vivo*, ou tout au moins sur des cellules non modifiées, qu'après l'action des réactifs fixateurs.

Divers auteurs, et notamment M. Prowazek, ont montré que le rouge neutre teinte, d'une façon fort nette, les corpuscules en voie de digestion intracellulaire, contenus dans l'intérieur des amibes et des infusoires. La même observation a été faite ensuite pour les « inclusions digestives » de toutes les cellules qui jouissent de la faculté de digérer les corps étrangers alibiles, vivants ou non (endoderme des cœlentérés et des turbellariées, éléments phagocytaires).

Coloration des tissus végétaux.

Nous nous contenterons, presque exclusivement, de résumer les travaux que M. Pfeffer a poursuivis depuis 1886 et qui font autorité en la matière.

L'éminent botaniste a pris, comme types d'étude, des « test-objets » perméables, tels que des algues (*Spirogyra communis*, *Zynema cruciatum*) ou des racines immergées de plantes flottant sur l'eau (*Trianea bogotensis*, *Lemna minor*, *Azolla caroliniana*). Il fallait éviter absolument les tissus recouverts de cutieules, de dépôts cireux, etc., comme en offrent d'ordinaire les organes aériens des végétaux.

M. Pfeffer a expérimenté sur de nombreuses couleurs, toujours en solutions très étendues ($^1/_{10}{}^5$ à $^1/_{10}{}^7$). Il employait une grande masse de liquide et l'agitait fréquemment.

Pour que l'on puisse constater, microscopiquement, l'absorption d'un colorant au sein d'une liqueur aussi diluée, il est indispensable que ce colorant s'accumule en quantité appréciable dans la cellule (fig. 81). L'absence d'accumulation ne prouve pas que l'absorption fasse défaut (bleu de méthyle, bleu marine, gris d'aniline, rouge Congo), mais parfois c'est cependant le cas (nigrosine, bleu d'aniline). L'accumulation s'observe avec diverses couleurs : bleu de méthylène, violet de méthyle, cyanine, brun de Bismarck, fuchsine, safranine, méthylorange, tropéoline 000, vert de méthyle, vert à l'iode, violet Hofmann, violet de gentiane, rouge neutre, acide rosolique). Elle peut avoir pour siège le suc cellulaire, le protoplasma, ou les deux ; mais *jamais*, tant que la cellule demeure vivante, le colorant ne se fixe sur le noyau.

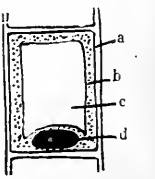


Fig. 81. — Schéma d'une cellule végétale.
a, membrane d'enveloppe ; *b*, protoplasma ; *c*, suc cellulaire ; *d*, noyau.

L'*accumulation dans le suc cellulaire* se traduit, soit par une coloration homogène (*Lemna*, *Trianea*), soit par la formation de précipités (*Spirogyra*, *Azolla*). Lorsque l'on a affaire à des membranes très perméables, l'absorption s'opère rapidement ; après quelques minutes, et en employant une solution de bleu de méthylène à $^1/_{10}{}^5$, on voit apparaître, dans les cellules des

poils radiculaires de la *Trianea*, une coloration bleue pâle du suc cellulaire, en même temps que des grains bleuâtres se montrent dans les cellules de l'épiderme radical. Lorsque la dilution est bien calculée, les plantes ne souffrent nullement, quoique le colorant s'accumule peu à peu dans le suc cellulaire et puisse y atteindre une concentration de 1 p. 100 (par exemple, dans les cellules de l'épiderme radical de la *Lemna*). L'absorption se manifeste, sans aucune différence, que le protoplasma soit vivant ou mort; elle ne dépend que de la composition du suc cellulaire. Elle reconnaît, en effet, pour cause la combinaison du bleu avec diverses substances en solution dans celui-ci. Tantôt cette combinaison est insoluble, tantôt elle reste soluble, mais son peu ou son absence de diffusibilité l'empêchent d'abandonner la cellule. Les substances, contenues dans le suc cellulaire et susceptibles de se combiner aux couleurs, sont certainement très variées, car certaines cellules, par exemple, fixent avec une égale facilité le bleu de méthylène et le brun Bismarck, tandis que d'autres ne fixent que le bleu. Parmi ces substances, une seule a été déterminée avec certitude, c'est le tannin, si abondamment répandu dans le monde végétal. On voit, d'après le résumé qui précède, que M. Pfeffer est un partisan déclaré de la théorie chimique des colorations.

La couleur, produite dans le suc cellulaire, peut persister ou disparaître peu à peu (par formation d'acide, chez les *Spirogyra*). On arrive aisément à décolorer les racines d'*Azolla* ou de *Lemna*, teintes par le bleu, en les plaçant dans une grande quantité d'acide citrique à $^1/_{10}$. Le bleu, libéré de la combinaison qu'il formait avec le tannin, diffuse au dehors, tandis que le tannin demeure dans la cellule, qui peut se colorer à nouveau sans difficulté.

M. Ehrlich a obtenu d'excellentes colorations du suc cellulaire, en s'adressant au rouge neutre.

L'*accumulation dans le protoplasma* s'obtient à l'aide de diverses couleurs, convenablement maniées pour éviter l'intoxication de la plante (cyanine, violet de méthyle, par exemple); on peut dire que, sauf le bleu de méthylène, tous les composés qui pénètrent dans le suc cellulaire peuvent teindre plus ou moins bien le protoplasma. L'alcalinité de ce dernier est démontrée par le virage de plusieurs de ces colorants.

Nous ne saurions malheureusement insister davantage sur ces intéressantes expériences, qui permettent de se faire une idée fort exacte des phénomènes d'absorption ou de rejet des substances dissoutes, dont la cellule végétale est incessamment le siège.

M. Pfeffer a étudié également, en s'adressant à diverses couleurs, l'*ascension des liquides dans les plantes*. Il a vu, par exemple, que le carmin d'indigo et l'éosine montaient plus facilement que le bleu de méthylène et la fuchsine, ce qui tient à une fixation bien moins intense par les cellules rencontrées sur leur passage.

M. Galeotti, qui s'est occupé de la question, dans un travail auquel nous avons déjà fait de nombreux emprunts, plongeait des tiges d'*Iris florentina*, garnies de fleurs, dans diverses solutions colorées et observait ce qui suit. Les fleurs demeurent incolores, même après deux jours, lorsqu'on fait usage de bleu de méthylène, de fuchsine, de vert de méthyle, de brun Bismarck, de cyanine et de plusieurs azoïques. On note une légère coloration des vaisseaux floraux, avec d'autres azoïques et avec la coralline. On voit les vaisseaux se teinter, puis les fleurs se faner et leurs cellules devenir totalement et définitivement colorées, en s'adressant au violet de gentiane et à la fuchsine acide. La safranine détermine un flétrissement rapide, non suivi de coloration. L'acide picrique produit aussi un flétrissement rapide, mais bientôt accompagné de teinture diffuse des cellules. Enfin, l'éosine à l'eau amène une coloration également diffuse, sans que la fleur se fane.

Nous ne pouvons qu'indiquer, à propos de l'ascension des couleurs dans les plantes, les recherches très complètes de M. Goppelsröder, réunies dans son ouvrage « Capillaranalyse, etc. » (Bâle 1901). Ces recherches ne sont guère faciles à résumer, et nous éloigneraient véritablement trop de la question des colorations vitales.

Coloration des microbes.

Moisissures. — M. Matruchot a réalisé la coloration vitale de la *Mortierella reticulata* (famille des mucorinées), par un procédé à la fois nouveau et des plus ingénieux, par culture mixte avec deux bactéries chromogènes, ou avec un autre champignon inférieur, également chromogène.

Les bactéries employées (*Bacillus violaceus*, *Bacterium violaceum*) excrètent, hors de leurs colonies, un pigment violet (violacéine) susceptible de se fixer sur la *Mortierella* vivante (fig. 82). Il y colore le cytoplasme granuleux (ou enchylème), des éléments qu'on peut assimiler aux noyaux, et des inclusions huileuses. Il respecte la membrane d'enveloppe. Grâce à son électivité, la violacéine permet de discerner la structure très particulière (structure canaliculaire) du protoplasma de la *Mortierella* et de suivre son évolution et ses divers stades de dégénérescence.

Fig. 82. — Figure demi-schématique d'une portion de mycelium jeune de *Mortierella reticulata*.

a, membrane; *b*, hyaloplasma; *c*, cordons enchylémateux; *d*, noyaux.

Le champignon employé (*Fusarium polymorphum*) excrète un pigment vert, jouissant des mêmes propriétés que la violacéine.

Levures. — Buchner (1890) a démontré que les levures vivantes résistent plus longtemps à la coloration que les levures tuées par la chaleur ou le chloroforme.

M. Rosenstiehl a fait connaître récemment les faits suivants, qui nous semblent avoir une grande portée biologique. Le moût du raisin stérilisé, puis ensemencé avec la levure, se décolore en partie. Cette décoloration qui, pendant la fermentation, atteint les 4/5 de la teinte originelle, se réduit aux 2/3 lorsque le vin est fait. Il existe donc deux causes de décoloration, l'une passagère, en rapport avec l'action réductrice des levures (engendrant des leuco-dérivés, qui se recolorent ensuite), l'autre définitive, due à la fixation des pigments du raisin sur les levures. Ces pigments appartiennent à la famille des tannins; ils abolissent, par leur fixation, la fonction ferment de la levure, mais n'altèrent point les propriétés reproductrices. En effet, si on verse, sur les levures teintes, une nouvelle quantité de moût, elles se multiplient sans déterminer de fermentation (ou à peine). Les matières colorantes se comportent comme les pigments du raisin, le tannin « ordinaire » également. Les levures fixent les couleurs de la série de l'acridine, la thionine, la safranine, etc., comme la laine et la soie. Elles épuisent le bain, quand la quantité de colorant ne dépasse pas 3 % du poids de la levûre sèche. En présence d'un excès de couleur, elles absorbent 8 % de leur poids de fuchsine et 6 % de vert malachite. Elles ne fixent pas les dérivés de la benzidine, sauf la benzopurpurine, etc.

Bactéries. — Elles résistent encore moins que les levures aux colorations. Les germes vivants demandent, pour se teinter, un peu plus de temps que les germes stérilisés par les divers moyens (Buchner), mais le résultat final est le même, si bien que le fait d'avoir fixé la couleur ne prouve en rien que les microbes soient déjà morts. Étant données, d'ailleurs, leurs faibles dimensions, on ne peut songer à suivre sous le microscope les détails de la coloration, quand on emploie des couleurs foncées (comme le violet cristallisé) qui se fixent très rapidement sur la membrane d'enveloppe et obscurcissent la bactérie en augmentant son volume. Par contre, en se servant de solutions étendues de bleu de méthylène et de rouge neutre, M. Ernst a pu colorer diverses granulations dans le corps des bactéries (ainsi que dans celui des levures et des moisissures).

Quoi qu'il en soit, les germes traités par les couleurs tant soit peu concentrées, finissent toujours par périr plus ou moins rapidement (c'est affaire de microbe et de couleur), car les colorants constituent de véritables antiseptiques. Avant de périr, les espèces pathogènes subissent une diminution d'activité, que M. Roux a songé à utiliser dans la pratique des vaccinations. Nous ne citerons qu'un exemple de cette ingénieuse méthode, qui intéressera certainement nos lecteurs. M. Sergent, sur les indications de M. Roux, a injecté aux lapins des pneumocoques, colorés pendant quelques heures par le violet cristallisé. Lorsque l'inoculation est faite dans les veines ou dans le péritoine, les animaux n'en souffrent pas et acquièrent aisément l'immunité. Lorsqu'elle est faite au contraire sous la peau, ils succombent fatalement. Voici comment on peut expliquer ces résultats, en apparence paradoxaux (puisque les inoculations sous-cutanées se montrent, dans la règle, les moins sévères de toutes). Les pneumocoques, qu'affaiblit la coloration (on n'a pas encore analysé la nature exacte de cet affaiblissement), se trouvent rapidement englobés, par les éléments phagocytaires, dans les réseaux capillaires ou dans le péritoine, tandis qu'ils ne peuvent l'être que lentement sous la peau (où les phagocytes sont infiniment moins nombreux); ils ont alors le temps d'abandonner leur charge colorante et de se multiplier, amenant ainsi la mort des lapins par septicémie.

Nous n'insisterons point sur l'emploi des couleurs comme antiseptiques. On a vanté jadis, sous le nom de pyoctanines, l'auramine et le violet de méthyle; l'emploi ne s'en est pas généralisé.

Les bactéries se « défendent », contre les couleurs qu'on ajoute aux milieux de culture, en les détruisant plus ou moins complètement. A l'abri de l'air, cette destruction est précédée d'une réduction. D'autre part, si le milieu change de réaction, sous l'influence du développement microbien, la couleur peut virer dans certains cas. D'où l'idée d'utiliser les matières colorantes comme indicateurs, dans la séparation des germes et dans l'étude de leurs propriétés biologiques.

En terminant, nous nous contenterons de mentionner les recherches de Straus, qui est parvenu à teinter faiblement les cils des vibrions cholériques vivants, à l'aide de la fuchsine diluée.

Conclusions générales.

Les colorations, dites *vitales*, peuvent rendre les plus grands services dans les sciences biologiques, ainsi que nous pensons l'avoir démontré.

Chez les *animaux* vivants, elles serviront à étudier le mécanisme des sécrétions normales et pathologiques, le pouvoir réducteur des tissus et le développement de certains d'entre eux. Elles permettront de comprendre les localisations, les effets et le mode d'élimination des médicaments et des poisons. Enfin, elles réaliseront seules la mise en évidence de divers détails histologiques. — Dans les tissus fraîchement séparés de l'organisme, elles teinteront électivement certaines cellules et certaines parties des cellules (granulations).

Chez les *protozoaires*, on obtiendra parfois, *in vivo*, une coloration indiscutable des noyaux.

Chez les *végétaux*, l'usage des couleurs renseignera sur les phénomènes d'absorption et d'élimination des corps dissous, sur la réaction du contenu cellulaire et sur la nature de certaines des substances qui s'y rencontrent. On aura aussi avantageusement recours aux couleurs dans l'étude de l'ascension des liquides.

Chez les *microbes* enfin, on pourra, grâce aux matières colorantes, élucider divers problèmes anatomiques (moisissures) ou physiologiques (levures), et rendre maniables des espèces virulentes (bactéries), en vue de l'immunisation des animaux.

Nous rappellerons encore ici que la coloration, dite *vitale*, n'intéresse pas d'ordinaire les parties essentielles à la vie cellulaire (notamment les noyaux), — que l'on obtient des résultats analogues (avec, en plus, la coloration des protoplasmas et des noyaux), en s'adressant à des cellules déjà mortes, — mais que, dans les deux cas, les apparences observées sont souvent fort différentes de celles que revèle la coloration des éléments fixés par les réactifs.

Nous n'aborderons point aujourd'hui l'examen des théories de la teinture, appliquées aux colorations vitales. Dans un article ultérieur, ainsi que nous l'avons promis jadis, nous nous proposons de rassembler les opinions, émises par divers biologistes, sur la nature intime des colorations, vitales et non vitales.

BLEU DE BENZIDINE

SUR QUELQUES RÉACTIONS DE LA BENZIDINE

Par M. G. SAGET.

1° *Chlorhydrate de benzidine et permanganate de potasse.*

Si à une solution aqueuse et froide de chlorhydrate de benzidine, on ajoute lentement une solution aqueuse et froide de permanganate de potasse, il se forme un précipité bleu vif qui fonce à mesure que le permanganate augmente, jusqu'à avoir une teinte indigo foncé.

En continuant à ajouter du permanganate, le précipité bleu se détruit, et il reste finalement un précipité brun de peroxyde de manganèse. La liqueur filtrée est alors incolore et renferme du chlorure manganique.

En arrêtant l'addition du permanganate de potasse quand le précipité a atteint la teinte indigo foncé, et jetant sur un filtre, le liquide filtré a une couleur cramoisie, et renferme du chlorure de manganèse, un excès de chlorhydrate de benzidine, et un produit d'oxydation de cette base qui colore la solution en rouge terne. Le précipité lavé à l'eau froide est d'un beau bleu foncé, mais non complètement insoluble ; en effet les eaux de lavages sont d'un bleu violacé légèrement terni par la matière colorante rouge cramoisi dont nous parlons plus haut. Elles renferment un peu de chlorhydrate de benzidine, celui-ci étant peu soluble dans l'eau froide : additionnées d'un peu de permanganate, il se produit encore une coloration bleue, mais sans précipité.

Les eaux de lavages agitées avec de l'éther le colorent en rouge, sans se décolorer complètement. Additionnées d'ammoniaque, elles deviennent rouge vineux : l'éther les décolore alors en se colorant en rouge.

L'hypochlorite de chaux réagissant sur ces eaux donne d'abord des flocons rouge-brique, indiquant un excès de sel de benzidine, puis un précipité brun de peroxyde de manganèse, provenant de l'action de l'hypochlorite sur le chlorure de manganèse renfermé dans les eaux de lavages.

L'acide chlorhydrique empêche la réaction du permanganate sur le sel de benzidine de se produire. En présence d'acide sulfurique, la réaction est différente : l'addition d'acide sulfurique au chlorhydrate donne d'abord un précipité blanchâtre de sulfate de benzidine qui devient jaune par l'addition du permanganate. Le même corps jaune se forme quand on ajoute l'acide sulfurique après l'addition du permanganate ou quand on mêle l'acide au permanganate avant d'ajouter celui-ci au chlorydrate de benzidine.

L'acide acétique n'empêche pas le précipité bleu de se produire ; celui-ci est un peu verdâtre et moins vif.

2° *Chlorhydrate de benzidine et peroxyde de manganèse.*

Le bioxyde de manganèse broyé en présence d'un excès de chlorhydrate de benzidine et d'un peu d'eau, donne une masse d'un bleu foncé très peu soluble dans l'eau froide.

Quand la réaction est terminée, ce que l'on reconnaît à la couleur de la masse qui est alors d'un bleu foncé vif rappelant le bleu de Prusse, on additionne le tout d'une grande quantité d'eau froide. On laisse reposer et on filtre ; la liqueur filtrée est rouge-bordeaux. Elle renferme du chlorure de manganèse, et une matière colorante non précipitable par le sel marin, insoluble dans l'éther et dans la benzine. Cette matière colorante n'est pas détruite par la chaleur.

La liqueur filtrée donne avec l'ammoniaque un précipité brun clair d'oxyde de manganèse,

en même temps qu'elle s'éclaircit, et ne donne aucune réaction avec l'hypochlorite de chaux. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle ne change pas de nuance.

Le précipité bleu est lavé à l'eau froide jusqu'à ce que l'ammoniaque ne donne plus de précipité. L'eau est alors légèrement rose violacé et neutre au tournesol ; elle renferme encore du chlorhydrate de benzidine, dont il est impossible de débarrasser complètement le précipité bleu du filtre.

Celui-ci séché à l'air libre à une très douce chaleur, présente l'aspect, une fois pulvérisé, de l'indigo en poudre. Il ne renferme pas de manganèse.

Ce produit bleu n'est pas stable.

Mis en suspension dans l'eau, il se détruit vers 65° de température. L'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, le décomposent immédiatement ; le carbonate de soude réagit plus lentement que l'ammoniaque, mais le détruit également.

Le bichromate de potasse à froid ne change pas la couleur du précipité ; celui-ci se rassemble et jeté sur un filtre se laisse laver à fond, mais à froid : chauffé au sein de l'eau il devient noir.

Le bleu de benzidine mis à digérer à froid pendant quinze heures avec de l'acide acétique à 10 p. 100, conserve sa nuance ; la teinte est légèrement plus foncée. Quant aux eaux de lavages, elles renferment encore du chlorhydrate de benzidine.

Le bleu traité par l'acide acétique est un peu plus stable que celui qui n'a pas subi l'action de cet acide : mis en suspension dans l'eau, il ne se décompose qu'à l'ébullition. Les autres réactions sont les mêmes.

Le bleu de benzidine traité par l'eau régale à l'ébullition, laisse un résidu charbonneux en même temps que la liqueur devient jaune clair. Filtrée, celle-ci donne par addition d'ammoniaque, un précipité floconneux rouge, semblable au produit que donne l'action du chlore sur la benzidine (*Dictionnaire Würtz*, 1er supplément, p. 656).

La soude caustique ne donne rien dans la liqueur filtrée et elle ne dissout pas le précipité rouge que donne l'ammoniaque : si après l'addition de soude caustique, on ajoute de l'ammoniaque, le corps rouge ne se forme plus. Il en est de même si avant d'ajouter la soude caustique on additionne le liquide de sel ammoniac.

Le bleu de benzidine traité par l'hypochlorite de chaux donne immédiatement le corps floconneux rouge.

Le bleu de benzidine se produit très facilement sur tissu préalablement teint en peroxyde de manganèse. Un tissu ainsi préparé devient instantanément bleu en le plongeant dans une solution froide de chlorhydrate de benzidine ; la nuance est celle d'un beau bleu de Prusse.

Malheureusement par un séchage à l'air il se dégrade et devient d'un gris sale.

Il m'a été jusqu'à présent impossible de le fixer.

La tolidine donne de même avec le peroxyde de manganèse, un bleu moins beau que celui de benzidine et tout aussi fugace.

ROUGE VAPEUR A L'EXTRAIT DE GARANCE

D'Oscar SCHEURER.

Nous devons à M. Albert Scheurer la communication de la recette du rouge vapeur à l'extrait de garance, qu'établit son regretté frère Oscar Scheurer en 1866. Elle représente une date dans l'histoire des applications des matières colorantes, et offre par cela même le plus grand intérêt.

Rouge 805.

3600 gr. amidon acétique térébenthiné.
1100 — amidon acétique.
2500 — extrait de garance pour rouge.
1200 — huile chlorée.
1600 — acétate d'alumine à 8°.

Amidon acétique térébenthène.

20000 gr. amidon acétique.
2500 — savon de térébenthine.

Savon de térébenthine.

2420 gr. savon blanc de Marseille.
45000 — eau chaude.

Dissoudre et précipiter par :

1710 — alun.
10000 — eau.

Mettre le précipité sur filtre et, une fois égoutté, le dissoudre dans :

7435 — essence de térébenthine.

Huile chlorée.

500 gr. huile tournante.
500 — hypochlorite de chaux à 7°.

Cette recette est assez compliquée, mais il est probable que tous les corps gras qu'elle indique devaient servir à dissoudre les goudrons que contenaient les extraits de garance. Une remarque intéressante, c'est que ce rouge vapeur renferme de la *chaux*, provenant de l'huile chlorée. C'est probablement à ce fait qu'il dut, dès le principe, de le montrer absolument supérieur aux rouges, que de tous côtés on s'efforçait d'obtenir.

PROGRÈS RÉALISÉS DANS CES DERNIÈRES ANNÉES DANS L'EMPLOI DU NOIR D'ANILINE

Par M. Henri SCHMID (1).

Le meilleur traitement d'un noir d'aniline verdissable, celui qui jusqu'ici est le plus communément employé, est ce qu'on appelle la *suroxydation*, c'est-à-dire le traitement ultérieur à température élevée du noir complètement fixé sur la fibre avec des oxydants énergiques (sels de sesquioxyde de fer, ac. chromique, chlorates facilement décomposables, chlorure de chaux, etc.); c'est à Paul Jeanmaire que nous en devons l'application pratique. Ces réducteurs n'étaient jusqu'alors employés que pour eux-mêmes; or on a constaté que, mis en présence de petites quantités de sel d'aniline, leur action était beaucoup plus efficace. La priorité de cette observation et sa mise en pratique appartient à Albert Scheurer suivant son pli cacheté déposé en 1883 à la Société industrielle de Mulhouse et ouvert en 1890. Scheurer utilise comme oxydant le chlorate de cuivre, sous forme d'un mélange de chlorure de cuivre et de chlorate de potasse. Le noir teint qui doit être traité est du noir d'aniline ordinaire qui, après l'oxydation, a été passé de la façon habituelle en bichromate de potasse où il se transforme en chromate de la nigraniline. Ce noir est encore verdissable. Mais si on le traite (teint pendant quelque temps à une température d'environ 90° C. avec le mélange ci-dessus, en présence d'un peu de sel d'aniline, ou bien si on plaque la marchandise lavée et séchée après le chromatage dans un bain de 10 gr. chlorure de cuivre, 5 gr. chlorate de potasse et 10 gr. chlorhydrate d'aniline par litre d'eau, sèche et vaporise pendant deux minutes à 100° C., le reflet orange, que le noir détenait du chromatage, disparaît et il devient complètement inverdissable. D'après l'auteur, la première méthode convient pour l'écheveau, tandis que le plaquage est approprié à la pièce. C'est ce dernier procédé qu'employaient en secret Scheurer, Lauth et Cie dans leur établissement de Thann et qui n'a été divulgué que par l'ouverture du pli cacheté. Les satinettes tissées de cette maison étaient justement renommées.

Félix Weber a employé aussi un procédé analogue à celui de Scheurer en plaquant les pièces avec un mélange d'aniline, d'HCl et de chlorate de soude, c'est-à-dire en l'absence de sels métalliques, et en vaporisant ensuite, après le séchage, pendant quatre minutes (6 gr. $C^6H^5NH^2$, 6 gr. HCl 20° Bé, 5 gr. Na ClO^3 dans un lit. H^2O; suffisamment de chlorate par conséquent pour transformer la majeure partie de l'aniline en chlorate). Le noir ainsi obtenu peut être également considéré comme inverdissable, mais le mélange de Scheurer est plus efficace.

Mura à Troyes obtenait aussi un noir inverdissable d'une façon à peu près analogue en partant du chromate de soude au lieu de chlorate de potasse. Il traitait les écheveaux teints en noir d'aniline, pendant 1/4 d'heure à une température voisine du bouillon, dans un bain de 10 gr. Na^2CrO^7 et 1 à 2 gr. $C^6H^5NH^2$ HCl par lit. d'eau. L'auteur qui a essayé le procédé Mura le trouve inférieur à celui de Scheurer; son noir résiste moins bien à SO^2 et n'est pas aussi beau en raison de son ton brunâtre provenant du chrome.

L'auteur expliquant le mécanisme de la réaction dans les procédés Scheurer et Weber arrive à la formule suivante (en admettant que le noir d'aniline soit le triple de sa plus simple expression C^6H^5N) :

$$3C^6H^5NH^2.HCl + NaClO^3 = C^{18}H^{15}N^3.HCl + 3H^2O \text{ (Noir d'aniline.)} + NaCl + 2HCl.$$

L'ac. chlorhydrique naissant décompose le chromate de la nigraniline qui se trouve sur la fibre et l'ac. chromique devenant libre, effectue à la température de l'appareil à vaporiser et sous l'action de l'excès de chlore ou de ses oxydes — la transformation du noir d'aniline en dérivé inverdissable. Nous savons, d'après les essais de Lichti et Snida entre autres, que cette suroxydation n'est pas seulement le fait, comme la transformation de l'aniline en émeraldine ou nigraniline, d'une séparation d'hydrogène, mais aussi d'une élimination de carbone, sous forme de CO^2 et d'une introduction d'oxygène dans les molécules du noir.

On a cherché à simplifier les procédés d'obtention de noir d'aniline en substituant à l'aniline ou l'o-toluidine des amines simples ou substituées qui ne donnent pas à l'oxydation des produits verts, mais des produits directement noirs, analogues au noir d'aniline. Ce problème semble avoir été résolu par les *Farbwerke* de Höchst dont le récent brevet français dit qu'on peut substituer à l'aniline certains dérivés amino ou aminooxy primaires, secondaires et tertiaires de la série diphénylamine dont l'oxydation produit son noir plein inverdissable, qui est en outre absolument sans danger pour la fibre (B. F. 313o35 du 27 juillet 1901 de la *Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline*) (1). Les produits suivants sont indiqués comme particulièrement appropriés pour cet usage : *p*-amino-*p*-oxydiphényl-amine ou plényl-tolylamine, diméthyl-*p*-amino-*p*-oxydiphényl ou phénylamine, la *p*-aminophénylamine, la *p*-aminométhyldiphénylamine, la diaminodiphénylamine, la diamino-*p*-oxydiphénylamine et la diméthyldiaminodiphénylamine.

Exemple d'une couleur d'impression :

30 gr. *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine,
100 — ac. acétique (8° B.),
600 — épaississant acétique,
30 — $NaClO^3$,
8 c. c. HCl (22°),
232 gr. H^2O.
Total : 1000 gr.

Ou

30 gr. *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine,
100 — ac. acétique 8° B.,
600 — épaississant acétique,
60 c. c. chlorate d'alumine 22°,
30 gr. acétine,
180 — H^2O.
Total : 1000 gr.

Couleur de plaquage :

30 gr. *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine,
100 — ac. acétique 8° B.,
30 — acétine,
100 — épaississant adragant 60 gr./1l,
70 c. c. chlorate d'alumine 22°,
500 gr. H^2O.
Total : 1000 gr.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1902, nos 24 et 25, p. 261, 271.

(1) Voy. *B. G. M. C.*

Le nouveau noir est très résistant au savon, à la lumière, au soufre, aux acides et aux alcalis ; il ne change pas au fer chaud et peut être appliqué aussi bien sur soie et mi-soie que sur coton. Il paraît précieux pour remplacer le noir vapeur au ferrocyanure dont il n'a aucun des inconvénients et peut être combiné avec n'importe quelle couleur vapeur.

L'auteur parle ensuite de l'*enluminage* en couleurs du noir d'aniline, autrement dit l'article Prud'homme, pour l'obtention duquel les moyens et procédés préconisés sont fort nombreux. Le piétage en noir se fait comme auparavant dans un mélange de chlorhydrate d'aniline, ferrocyanure et chlorate de soude. La méthode originaire inaugurée par Prud'homme à Moscou consistait dans l'impression de ceux-ci avec des couleurs d'albumine plastiques en présence de sels qui empêchaient la formation du noir. Voulant abandonner l'albumine, d'un prix trop élevé, on songea aux réserves d'oxyde de zinc et aux couleurs d'enluminage au tannin dont les avantages sont de ne pas pénétrer dans la gravure des rouleaux et de ne pas rendre dur le tissu. Ceci est d'une grande importance pour les articles lainés. Les couleurs plastiques fixées à l'albumine, jaune de chrome, outremer, etc., présentent une trop grande résistance à l'attaque des cardes et ne se laissent d'ailleurs pas gratter en grosses masses. L'enluminage du fond de noir par des couleurs tanniques paraît être le meilleur moyen pour trancher cette difficulté et il fut appliqué dans toutes les combinaisons imaginables. Le meilleur procédé et le plus sûr est resté celui de Grafton et Browning à Manchester (D. R. P. 70793 du 14 août 1892 : impression de couleurs organiques artificielles sur fond de noir d'aniline). Le tissu est absolument préparé comme s'il devait être teint dans des colorants d'aniline, c'est-à-dire se mordance en tannin et fixe en émétique. Ensuite il est foulardé dans du noir d'aniline ordinaire au ferrocyanure, le bain étant maintenu un peu plus acide que d'habitude pour venir à bout de la résistance du tannate d'antimoine pour la formation du noir. On imprime ensuite pour les effets en couleurs les colorants basiques ordinaires en présence d'acétate de soude ou autres produits de réserve ; ils se fixent, au passage au Mather et Platt sur le fond de tannin et d'antimoine. Les articles fabriqués aussi par Grafton et Browning ont joui pendant des années d'une importante supériorité sur ceux faits par l'ancienne méthode ; aujourd'hui encore ils réalisent, comme beauté et résistance au lavage, ce qu'il y a de mieux dans les enluminages du noir d'aniline en couleurs. Par contre, il n'y a plus la simplicité et la rapidité du procédé originaire de Prud'homme et le prix de revient se trouve augmenté par suite des doubles opérations du foulardage et du séchage. Aussi s'est-on efforcé de simplifier, tout en employant le même principe ; toutes les variations possibles et impossibles ont été essayées avec des résultats très différents.

Intéressante est la méthode de fixage proposée par Alb. Scheurer des colorants d'aniline basiques sous du noir d'aniline au moyen d'ac. tungstique. On sait depuis longtemps que celui-ci, comme l'ac. tannique, peut former avec les amines colorantes des laques insolubles ; l'auteur a reçu en 1896 du Dr Ed. Naef des échantillons de vert d'aniline, fuchsine et bleu méthylène teints sur fond d'acide tungstique ; mais l'application sur l'article Prud'homme est nouveau : pli cacheté déposé par Scheurer à la Société Industrielle de Mulhouse et ouvert le 28 mars 1900). Au lieu de mordancer préalablement le tissu, comme Grafton et Browning, au tannin et émétique, Scheurer le prépare en tungstate de soude et passe en SO^3 où l'acide tungstique se précipite. Ensuite on foularde dans le bain de noir et imprime les couleurs d'aniline en présence d'acétate de soude. Le noir monte mieux sur le fond de tungstène que sur tissu non préparé ; on employait bien aussi autrefois pour le développement du noir d'aniline du tungstate d'oxyde de chrome au lieu de sulfure de cuivre. Ce qui est à noter, c'est la promptitude avec laquelle les colorants se tirent de l'acide tungstique : deux minutes de vaporisage suffisent à un fixage complet. On pourrait peut-être en tirer profit pour d'autres fabrications d'autant plus que quelques-unes des couleurs obtenues avec l'ac. tungstique présentent une plus grande résistance à la lumière que les laques correspondantes au tannin.

A. Scheurer dans un autre pli cacheté ouvert à la même époque donne la description de réserves blanches et en couleurs obtenues avec tungstate de baryte sous du noir d'aniline.

A mentionner la proportion de F. Binder et Ch. Sunder d'employer, au lieu d'albumine, de la colle en présence de certaines substances qui la coagulent au vaporisage, procédé intéressant pour ceux qui font encore l'article Prud'homme dans sa forme primitive — impression de couleurs plastiques épaissies à l'albumine. D'après les auteurs c'est l'acétate de zinc qui agit le plus énergiquement ; les pigments insolubles ou les colorants d'aniline sont épaissis avec adragant et colle de Cologne, mélangés avec acétate de zinc et acétate de soude avec addition d'oléine, imprimé sur le tissu préparé dans le mélange de noir d'aniline au ferrocyanure et vaporisé pendant quatre minutes au Mather et Platt. Les nuances ainsi obtenues sont vives, le prix de revient est moins élevé qu'avec l'albumine, mais la résistance au lavage est moindre.

L'application du noir d'aniline sur *laine* n'a pas été jusqu'ici très étudiée. Horace Koechlin a bien proposé dans un procédé consistant à foularder la laine chlorée en sulfate d'aniline, à sécher et à imprimer par dessus avec un mélange de bichromate de potasse et nitrate de fer, mais il n'est pas entré en pratique. Il en est de même du procédé préconisé par R. Ochler pour l'emploi du noir vapeur au prussiate sur laine chlorée avec un enluminage du fond de noir au moyen de couleurs d'aniline (D. R. P. 68887). — G. Betmann, à Liepzig, a fait breveter en France (B. F. 308544 du 27 février 1791) un procédé pour « l'obtention de noir d'aniline sur laine ou autres fibres animales » qui constituerait une innovation importante s'il donne bien les résultats annoncés. Contrairement aux théories émises jusqu'à présent, par Lightfoot lui-même, l'auteur attribue la principale difficulté pour le développement du noir d'aniline sur laine dans la « réaction alcaline » de celle-ci. Le traitement premier de la laine consiste donc en un bouillissage d'une heure avec SO^2 étendu à 5 %, lavage et séchage, après quoi elle est imprégnée comme d'habitude avec du noir d'aniline d'oxydation, séchée, étendue et chromée. La température de l'ébullition paraît être indispensable pour l'action de l'acide minéral puisqu'on prétend que la laine se neutralise imparfaitement à froid. Les résultats pratiques manquent encore pour confirmer la valeur de ce procédé qui donnerait au noir d'aniline un débouché assuré dans la teinture de la laine.

THÉORIES DE LA TEINTURE

NOUVELLES PUBLICATIONS

Par M. G. V. GEORGIEVICS (1).

L'auteur présente une critique des diverses publications concernant la théorie de la teinture et parues depuis 1894, époque à laquelle il traita déjà lui-même cette question dans plusieurs articles.

La première de ces publications est celle de C. O. Weber, qui est partisan de la théorie dite chimique, c'est-à-dire de la théorie consistant à admettre comme explication la formation de laques. D'après Weber, les groupes OH, COOH, SO^3H, NH^2 sont l'origine de cette formation. Si ces groupes sont saturés, les teintures seront bonnes. Or, la répétition des expériences de Weber, d'après l'auteur, montre que cette explication n'est pas juste, que le Vert Acide, par exemple, ne donne pas de laque et que ce que Weber a pris pour une laque n'est que du sulfate de baryum légèrement coloré; puis, des expériences personnelles conduisent l'auteur à nier la formation d'une laque sous l'action du chlorure de baryum sur le groupe sulfonique du colorant, et de même la possibilité de celle qui résulterait de la saturation du groupe NH^2 par le tannin. Tandis que C. O. Weber prétend que si le coton tanné n'est teint en nuances pleines par le Thiocarmin qu'en présence de chlorure de baryum c'est parce que ce sel sature le groupe sulfonique et le tannin du coton le groupe amine, l'auteur a trouvé que le chlorure de sodium agit de même en précipitant le colorant, et que si, effectivement, la baryte se fixe sur la fibre, c'est sous l'influence de l'acide tannique et non sous celle du colorant.

Weber a donné une théorie pour expliquer la teinture sur coton au moyen des couleurs au sel : le sel agit sur le bain en augmentant la pression osmotique du colorant ; il en résulte que celui-ci pénètre par diffusion dans les cellules du coton et s'y dépose. Or, l'auteur a pu constater que la cellulose précipitée, par conséquent sans cellules, absorbe les mêmes quantités de matières colorantes que le coton, si l'on opère dans les mêmes conditions.

L'auteur recommande la lecture de la publication de Walker et Appleyard, dont les conclusions invitent à admettre que les teintures ne doivent pas être considérées comme des solutions solides. Walker et Appleyard démontrent en outre mathématiquement que la teinture n'est pas constituée par une addition chimique du colorant en solution à la fibre. Ils concluent du fait que l'acide picrique ne teint pas la soie en solution benzénique, que la dissociation électrolytique joue dans la teinture un rôle prépondérant.

L'auteur résume ensuite les travaux de Guelme et Rotheli, et y fait quelques objections : Les teintures de fuschine sur la soie, ne se laissent pas complètement éliminer par ébullition dans l'alcool : il reste une coloration rose, et Guelme et Rotheli purent constater, grâce à une intéressante expérience d'acoylation que la teinture de fuschine sur la soie présente les caractères d'un sel. Mais, d'après M. Georgievics, si tel était bien le cas, s'il se formait en effet un fibroate de rosaniline, il suffirait de teindre à froid : la toute première quantité de colorant occasionnerait la formation de ce sel; or dans la pratique, ce n'est qu'en opérant à chaud qu'on obtient cette réaction. L'auteur a constaté qu'en réalité, les teintures de fuschine sur soie, sont constituées par un corps violet et par du carbonate de rosaniline. Ce dernier, qui constitue la partie essentielle de la teinture, a été étudié par lui-même quantitativement ; or, du fait qu'il y a formation de carbonate de rosaniline, on doit éliminer l'hypothèse d'une union chimique entre la rosaniline et la fibre, de même qu'on doit éliminer celle de la formation d'une laque de la rosaniline avec le tannin et l'antimoine dans les teintures de fuschine sur coton.

L'auteur passe ensuite aux travaux de Krafft dont la *Revue* a déjà rendu compte autrefois (*R. G. M. C.*, 1899, p. 290), et qu'il critique d'abord comme n'expliquant rien, et ensuite comme n'offrant aucun rapport avec le mécanisme habituel de la teinture, tandis qu'il reproche à l'auteur quelques incorrections et surtout le fait de n'avoir pas tenu compte de travaux antérieurs qui ont, d'après lui, démontré la fausseté de certaines hypothèses, comme celle de la formation d'un sel avec la fibre.

Les ouvages de E. Reisse, Gilet, J. Brandt, Vignon, G. Eberle et F. Ulffers concluent en faveur de la théorie chimique; M. Georgievics renvoie leurs auteurs à l'article de Walker et Appleyard.

M. Georgievics fait ensuite mention des travaux de Knecht et Sisley dont les conclusions sont celles que lui-même exprima il y a environ sept ans.

La laine désamidée se laisse d'après E. Bentz et F. S. Farell aussi bien teindre que la laine ordinaire, et ce résultat est en effet un argument contre la théorie chimique de la teinture.

La dernière publication citée est celle de P. D. Zacharias à laquelle l'auteur reproche de ne contenir aucun rapport expérimental ! Le contenu de cette notice consiste en une théorie dont Georgievics conteste la nouveauté.

(1) *Chemiker Zeitung*, 26, 29.

RÉPONSE DE M. ZACHARIAS (1).

L'auteur réfute, comme incomplète et inexacte, l'étude parue dans le n° 26 de la *Chem. Zeitung* dans laquelle Georgievics faisait l'historique des travaux publiés depuis 1894 sur la théorie de la teinture, en critiquant particulièrement l'ouvrage de Zacharias « Ἡ θεωρία τῆς βαφικῆς » (2) Athènes, 1900.

La thèse de l'auteur est que *toute teinture s'accomplit en deux phases* (3) : a. *celle de l'absorption du colorant* et b. *celle de la fixation du développement de la couleur*. L'absorption a toujours lieu par imbibition et gonflement de la fibre, le colorant s'y trouvant dissous à l'état de diffusion. C'est le résumé de cette observation que, lorsque la fibre imbibée et gonflée est mise dans le bain de teinture, elle devient en très peu de temps pleine de colorant. Mais elle n'est pas encore teinte : au lavage le colorant disparait

(1) *Chem. Zeit.*, n° 27, p. 283.

(2) *R. G. M. C.*, 1902, 67.

(3) Nous avons reçu un exemplaire de cet ouvrage, dont nous n'avons pu rendre compte n'ayant pu encore trouver quelqu'un de compétent lisant le grec.

facilement et rapidement. Pour que la fibre soit teinte il faut que le colorant soit fixé d'une façon quelconque, ce qui donne toujours lieu à un *précipité d'une couleur insoluble sur la fibre et dans la fibre.* L'objectif du teinturier praticien est d'obtenir, autant que possible, des couleurs insolubles, parce que celle-ci seules peuvent être solides à l'eau. La couleur est donc toujours obtenue dans le bain et se fixe à la fibre en mouvement et aux parois du récipient ou bien elle reste en suspension dans le bain en s'accumulant ensuite au fond du récipient. La couleur ainsi obtenue est revenue ensuite mécaniquement par la fibre. Le mot mécaniquement en lui-même importe peu, car de quelle façon on nomme la force rétentive ceci ne forme pas tout d'abord l'objet des observations de l'auteur. Ce qui l'intéresse avant tout c'est la *manière dont se forme la couleur* et celle-ci est en principe indépendante de n'importe quelle force que peut exercer la fibre. *La formation de la couleur insoluble peut toujours s'effectuer en dehors de la fibre*, et *c'est là une opération chimique.* Aucune force attractive (force chimique de relation ou d'absorption) n'est fondamentalement efficace pour la production de la couleur.

La méthode de teinture générale et typique est la *méthode en deux bains* avec un bain d'absorption suivi d'un bain de fixation où très souvent la couleur est d'abord développée. Il y a aussi la *méthode en un bain* où la couleur est formée dans le bain d'absorption par suite de certaines particularités de la solution colorante (bleu de Berlin, noir d'aniline, couleur d'aniline, etc.). Les deux phases de la teinture sont donc passagèrement toujours séparées, mais il n'est pas nécessaire qu'elles le soient beaucoup.

Vient ensuite la question des lois de l'absorption du colorant et de la formation de la couleur, ce qui nous mène dans le champ d'action des théories excitantes où nous avons trouvé matière assez abondante à recherches. A l'aide des idées premières, qui viennent d'être indiquées, l'auteur croit avoir démêlé l'écheveau assez confus qui se présentait à moi et, en conservant ce qu'il y a de sensé de chaque théorie, de faire un emploi judicieux des essais qui ont été faits et d'établir fréquemment de nouvelles conceptions en me basant sur l'acquit et quelques expériences personnelles, pour pouvoir présenter son ensemble bien coordonné sur l'état actuel de la teinture au point de vue scientifique.

Vient d'abord la question des propriétés et moyens des substances participantes. Les fibres se sont révélées des *produits colloïdaux* avec les propriétés fondamentales de l'*inertie chimique*, comportant la faculté d'*imbibition* et de *dilatation* devenant ainsi le siège des phénomènes d'absorption. Comme l'absorption repose sur la diffusion, le bain n'est pas tiré par cette seule opération. L'absorption progresse dans la fibre jusqu'à une certaine concentration C_1, qui, à l'état d'équilibre, est, par rapport à la concentration C dans le bain comme $\frac{C}{C_1{}^{\nu}} = \alpha$, où ν et α sont des chiffres constants et dépendent de l'état de la fibre et des colorants. Cette équation a été trouvée d'abord expérimentalement par des essais d'absorption et de séparation faits par van Bemmelen, Schmitt, v. Georgievics, Affleyard et Walker, Stefanon, Sisley, R. Brown, etc., puis étendue systématiquement par l'auteur de la loi de diffusion au cas où aucune des substances en présence ne donne lieu à une transformation perceptible. D'autre part les matières colorantes sont de nature extrêmement différente. Si l'on tient compte de la manière dont on peut en obtenir en teinture la couleur insoluble, on peut les distinguer en matières colorantes *cristallines* et *colloïdales*, bien que cette distinction ne puisse être considérée comme absolument rigoureuse. La caractéristique des premières serait de ne pas pouvoir teindre par elles-mêmes, mais de nécessiter son fixage ou son développement dans un bain spécial, tandis que les secondes peuvent teindre en un seul bain; elles forment généralement des solutions colloïdales d'où se laisse séparer une substance insoluble. Cette séparation est favorisée par différentes additions (souvent par l'action de l'hydrolyse) et accélérée fréquemment par la présence de la fibre. La fibre agit dans ce cas *catalytiquement par sa structure* en activant une opération qui sans cela s'accomplirait plus lentement. *L'état et les propriétés des colloïdes* sont donc pour la teinture de toute première importance (1).

L'auteur a toujours dit que les *lois de la nature doivent dériver des phases de teinture elles-mêmes en tenant compte de la nature particulière et des propriétés spéciales des substances qui y participent.* Il faut tout d'abord étudier les propriétés des substances fibreuses et des solutions colorantes, ensuite les lois d'absorption et de fixation, puis l'influence des différentes additions. L'influence de la fibre, la nature des colorants et des différentes additions sont déterminées qualitativement, et, à ce point de vue, des résultats suffisamment positifs sont déjà acquis). L'équation générale d'équilibre pour l'absorption est connue. Il reste encore les lois du précipité colloïdal et l'expression numérique des différentes influences par des constants d'où on pourrait calculer les valeurs de ν et de α afin de déterminer pour chaque cas la quantité de colorant recueillie par la fibre. Cela devrait être le but de la teinture scientifique; les essais de teinture deviendraient alors un travail rigoureusement scientifique, facile et beaucoup plus intéressant.

NOUVELLES COULEURS

Rouge solide au chrome. G, R et B (*Act. Gesell.*)

(*Échantillons nos 46 et 47*).

Ces nouveaux colorants sont destinés à la teinture de la laine et mordancés au chrome. On peut aussi chromer après teinture. La marque G est plus jaunâtre que la marque B, la marque R est intermédiaire. Les nuances traitées au chrome deviennent plus foncées.

La teinture s'effectue au bouillon en présence de 10 % sulfate de soude et 4 % en ac. acétique; on commence à teindre vers 60 ou 70° C. pour arriver au bouillon en 3/4 d'heure. Si l'on teint

(1) *Zeitschr. physik. Chem.*, 1902, n° 39, p. 468.

en nuances foncées, il est préférable, pour épuiser le bain, d'ajouter 4 % bi-sulfate de soude et de laisser bouillir encore 1/2 heure.

Le traitement au chrome peut se faire soit directement dans le bain de teinture épuisé soit dans un bain bouillant neuf renfermant 3 % de fluorure de chrome, ou 1,5 bichromate et 3 % acide acétique.

Les teintures ainsi traitées ont une bonne résistance aux diverses manipulations de la laine : foulon, décatissage, carbonissage, chaleur, sauf le soufrage. La résistance à la lumière est bonne.

Les rouges solides au chrome colorent très peu le coton, par contre la soie se teint bien.

Indocyanine B (*Act. Gesell.*)

(*Échantillon n° 48*).

L'indocyanine B est recommandée spécialement pour l'impression de la laine genre Vigoureux. Mais, vu sa grande solubilité, on peut aussi l'employer pour la teinture de la laine en appareil.

La couleur d'impression se prépare à chaud avec :

400 gr. indocyanine.
3 700 — d'eau.
5 500 — british gum (1/2).

Dans la solution tiède, on dissout :

400 gr. oxalate d'ammoniaque.

Après impression, on vaporise de une à deux heures et lave. La fixation est complète, et au foulon la laine blanche n'est pas teinte ; il en est de même avec l'eau chauffée à 60-70° C., au bouillon, la laine se teinte légèrement.

La solidité à la lumière est également bonne.

Alizarine irisol B (*Bayer*)

(*Échantillons n°s 49 et 50*).

C'est un colorant d'anthracène, se comportant à la teinture comme l'alizarine saphirol sous le rapport de la solidité en général et à la lumière en particulier, qui est remarquable. La couleur égalise bien, cependant pour atteindre l'unisson de l'alizarine saphirol S.E, il faut une ébullition prolongée.

L'alizarine irisol est recommandée pour la teinture de la laine en filés ou en pièces, soit en nuances directes (héliotrope et violet grand teint) soit en nuances modes, rouge bordeaux grand teint. Son application à la teinture des fils pour tapis, rideaux, étoffes d'ameublement, etc. est particulièrement indiquée. Le colorant est aussi utilisable pour l'impression des tissus et fils de laine et pour l'impression Vigoureux.

Les sels de chrome font passer la nuance au bleu verdâtre.

Les nuances sont rongées en jaune par la poudre de zinc ; le sel d'étain est sans action. On peut donc combiner l'alizarine irisol R. avec des couleurs qui se laissent ronger par le sel d'étain et obtenir des enlevages colorés.

La teinture sur laine s'effectue comme celle en alizarine saphirol sur bain de sulfate de soude (10 %) et d'acide sulfurique (5 %).

Nul doute que cette intéressante couleur ne prenne dans la pratique une place importante à côté des autres colorants d'anthracène excellents de la même maison.

Noir-noir pour laine (*Weiler-ter Meer*)

(*Échantillon n° 51*).

La teinture avec le noir-noir pour laine doit s'effectuer dans des cuves en bois ; les métaux altérant la nuance. Pour les écheveaux, on montera le bain avec 5 % bisulfate ; pour les pièces, on emploiera 10 % sulfate de soude et 5 % acide acétique. La marchandise est entrée à 75-80° C. et on monte à 90-95° C., pour y rester une heure. Si l'on veut épuiser le bain, on teint encore 1/2 heure en ajoutant 3 à 4 % bisulfate de soude.

Noir zambèze 2 G (*Act. Gesell.*)

(*Échantillon n° 52*).

Le reflet de ce noir au lieu d'être violacé comme celui du noir V est verdâtre. Les propriétés sont les mêmes sauf la solidité au lavage ; qui est un peu inférieure.

Il s'emploie pour la teinture des pièces de la même façon.

ERRATA

Carte d'échantillons n° VI.

Échantillon n° 42, au lieu de : noir d'alizarine, lire : *noir d'aniline*.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 14 mai 1902.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/2. — Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Félix Binder, G. Forel, Ch. de la Harpe, Rob. Hœffely, Albert Keller-Dorian, Ern. Keller, Ed. Kopp, E. Nœlting Ed. Steiner, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Ch. Weiss, Eug. Wild, Ferd. Oswald ; total : 16 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Rouge turc par l'ancien procédé. Mémoire de M. Driessen. — Le secrétaire donne lecture du rapport de M. de Niederhausern sur le mémoire de M. Driessen. Ce travail et le rapport auquel il a donné lieu forment un ensemble du plus haut in-

térêt et jettent un jour nouveau sur une question qui, pour être ancienne, n'en offre pas moins une grande importance théorique et pratique. — Le comité de chimie remercie M. de Niederhœusern de l'étude qu'il a bien voulu faire et se rallie à ses conclusions en demandant à la Société d'accorder à M. Driessen une médaille d'honneur.

Notice sur quelques essais faits par le rapporteur au cours de son examen. — M. de Niederhœusern, après avoir vérifié les expériences et les conclusions de M. Driessen, a été amené à examiner si, comme le suppose l'auteur, les mordants gras solubles se comportent comme le mordant gras particulier à l'ancien procédé.

M. de Niederhœusern a essayé le sulforicinate de soude, et les acides ricinique et isoricinique purs.

Il résulte des essais que ces trois corps possèdent, à divers degrés, les mêmes propriétés que le mordant gras obtenu par l'ancien procédé pratiqué indifféremment à l'huile de ricin, à l'huile d'arachide ou l'huile d'olive tournante.

Le comité vote l'impression du mémoire de M. Dreissen, suivi du rapport auquel il a donné lieu et de la note de M. de Niederhœusern sur les essais faits incidemment au cours de l'examen du mémoire au concours, il demande, en outre, l'adjonction de M. de Niederhœusern.

Rouleaux d'impression en zinc modifié. — Déclaration du comité. — Considérant que les inconvénients irrémédiables qui ont provoqué la suppression du nickelage des rouleaux, dans les fabriques d'impression où ce procédé s'était généralisé, sont inhérents à tout moyen de protection des gravures par le dépôt d'une pellicule superficielle, le comité de chimie déclare ne plus s'occuper de l'examen des mémoires et demandes de prix portant sur des procédés de ce genre.

Congrès international de physique. — M. Steiner, délégué au Congrès de 1900 par le comité de chimie fait hommage à la Société industrielle du rapport officiel de cette section. — Des remerciements sont adressés à M. Steiner.

REVISION DU PROGRAMME DES PRIX

Modification aux anciens prix.

Prix N° 12. — Le titre du prix N° 12 est modifié comme suit : « Théorie de la formation naturelle d'un produit organique. »

Prix N° 16. — Avant-dernière et dernière lignes à supprimer et à remplacer par : « et qu'il puisse s'associer aux couleurs vapeur. »

Prix N° 21. — Mettre comme titre : « Rouge au tannin. »

Prix N° 26. — Mettre comme titre : « Fixation des colorants immédiats. »

Prix N° 27. — A la place de la dernière ligne : « nécessitées par les couleurs vapeur imprimées en même temps que ces poudres, telles que vaporisage et savonnages. »

Prix N° 28. — Titre à adopter : « Densité des solutions salines minérales et organiques. »

Prix N° 39. — Supprimé.

Prix nouveaux. — M. Albert Scheurer propose les prix suivants :

Morsure des rouleaux.

Médaille d'honneur pour un traité ou pour une étude sur la morsure des rouleaux au moyen des acides ou des sels métalliques jouissant de propriétés acides, tels que certains sels de fer, par exemple.

L'auteur devra examiner l'action de ces corps sur la profondeur, la netteté et la rapidité de la morsure, principalement sur le cuivre et l'acier.

Une étude limitée à l'attaque du cuivre serait suffisante pour répondre au programme.

Mordants multiples

Médaille, suivant le mérite, pour un travail sur les mordants doubles ou multiples donnant une extension nouvelle aux faits actuellement connus dans cet ordre de phénomènes. L'auteur devra passer méthodiquement en revue les mélanges entre eux des corps susceptibles de fonctionner comme mordants, leur mélange avec les oxydes qui ne sont pas reconnus comme tels, et indiquer les résultats dse teintures obtenues sur ces mélanges avec plusieurst classes de colorants.

Les études d'Horace Kœchlin (procès-verbaux du comité, t. **52**, p. 52 et t. **69**, p. 90, et de M. Prud'homme t. **60**, p. 110 et t. **61**, p. 32) pourront servir de point de départ à ces travaux.

Graisse du rouge turc.

Médaille, suivant le mérite, pour l'étude chimique de la graisse du rouge turc extraite par M. Driessen des tissus huilés et dégraissés destinés à la teinture. Le travail de M. Driessen a été présenté au comité de chimie le 9 avril 1902.

Prix proposés par M. Binder :

Rouge alizarine vapeur.

Médaille d'honneur pour l'obtention d'un rouge alizarine vapeur sur tissu non préparé, aussi vif et aussi solide que le rouge habituellement employé en impression.

Suppression de la préparation des tissus en corps gras.

Médaille d'honneur pour un procédé permettant de supprimer la préparation en matière grasse pour l'impression des couleurs vapeur en général.

Ces prix sont adoptés par le comité.

La séance est levée à 7 heures 1/4.

Séance du 9 mai 1902.

La séance est ouverte à 6 heures. — Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Félix Binder, Paul Dosne, Alb. Frey, Rob. Hæffely, Alb. Keller-Dorian, Ern. Keller, E. Noelting, Aug. Romann, Cam. Schœn, Th. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Félix Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, Eug. Wild, Ferd. Oswald; total : 17 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Rapport de M. Camille Favre sur le pli cacheté n° 629 déposé par Horace Kœchlin, le 10 septembre 1890, concernant les procédés énumérés au sommaire. — Le rapporteur examine les procédés proposés par l'auteur et rend compte des applications qui en ont été faites dans la maison de Lœrrach. Il propose leur insertion au Bulletin suivie de son rapport. — Le comité remercie M. Favre de son étude et se rallie à ses conclusions.

Le comité demande que les titres de ces différents procédés soient maintenus dans le Bulletin tels

qu'ils se trouvent au sommaire et soient reproduits plus tard intégralement dans la Table des matières du Bulletin, bien que l'ensemble de ces travaux se soit trouvé réuni dans le même pli cacheté.

Action de la lumière sur les carbonylferrocyanures. — M. Georges Wyss étudie les réactions qui prennent naissance lorsqu'on expose une solution de sel potassique à l'action des radiations solaires. Des échantillons accompagnent cette note. — Le comité vote l'insertion de la communication de M. Wyss au procès-verbal :

Carbonylferrocyanures. — Lorsqu'on expose une solution du sel potassique à la lumière solaire (Voyez ma note au comité de chimie du 4 octobre 1899) les réactions qui prennent naissance sont variables suivant les conditions qu'on choisit.

C'est en solution alcaline que la transformation est la plus simple. Il se produit, au contact de l'air de l'oxyde de carbone, qui se dégage, et du prussiate avec formation d'oxyde ferrique.

La solution neutre se colore à la longue, elle verdit, puis bleuit et dépose un produit constitué par un cyanure complexe de fer et de potassium. Le précipité, séparé du liquide lavé à fond, se dissout, en effet, en partie dans les alcalis et abandonne du peroxyde hydraté, tandis que la solution donne toutes les réactions du prussiate.

Il s'est trouvé, en l'étudiant de plus près, que cette décomposition s'atténue au fur et à mesure que le prussiate prend naissance et qu'elle s'arrête finalement bien avant la décomposition totale du carbonyldérivé.

Ce n'est qu'en couches minces qu'elle a lieu avec quelque activité, exposée en vases de gros diamètre, elle s'observe moins bien et devient presque nulle en couches très profondes.

La décomposition simultanée à la lumière du prussiate formé met obstacle à l'étude quantitative de ces réactions.

Celle du carbonylferrocyanure ferrique s'observe le mieux en imprégnant le papier à filtrer avec la pâte de ce colorant, très diluée dans l'eau. Séché à l'air et exposé aux rayons solaires, la coloration du papier teint en violet disparaît rapidement pour faire place à la nuance bleue, qui est celle du ferri-ferrocyanure.

La sensibilité de ces composés à la lumière avait été remarquée aussi par M. H. Danert, Neuss-s/R, lequel m'a fait part, en novembre 1899, de quelques-unes de ses observations, qui concordent avec les miennes.

Mordançage de la laine au moyen du sulfate d'alumine additionné d'acide lactique. Pli cacheté n° 1275, du 26 juillet 1901, déposé par M. Düring. — L'auteur remplace avec avantage les tartrate et oxalate d'alumine par les doses suivantes comptées sur le poids du tissu :

5 % sulfate d'alumine,
5 % acide lactique,

Il prétend obtenir de cette façon, sur laine, un rouge d'alizarine plus vif; en même temps la fibre conserverait toutes ses qualités de résistance et de souplesse. On peut teindre en un seul bain en réunissant la matière colorante et le mordant dans la même liqueur. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Alfred Abt.

Noir d'aniline sur fibre animale. — M. Reisz adresse à la Société industrielle un pli cacheté renfermant l'exposé de son procédé. L'auteur demande qu'il soit examiné par quelques membres du comité de chimie dont l'avis sur la valeur industrielle de cette nouvelle méthode lui serait communiqué. Il désire, en outre, que cet examen reste secret, de façon à éviter la divulgation du procédé.

Bien que très honoré d'une pareille preuve de confiance, le comité ne saurait accepter cette proposition qui pourrait placer quelques-uns de ses membres dans une position délicate, et il se voit forcé de décliner une demande à laquelle il ne saurait faire droit sans s'écarter des traditions établies et des règles qui ont, de tout temps, été admises dans la Société.

Enlevage bleu d'indanthrène sur tissu plaqué en tannin. — Pli n° 1297, du 2 novembre 1901, déposé par M. Tigerstedt. — On imprime :

25 gr. indanthrène,
115 gr. épaississant british gum, dextrine et soude caustique,
100 gr. soude caustique à 48° B,
10 gr. glace,

on vaporise 2 1/2-4', lave et teint dans un mélange de safranine, d'auramine et de vert méthylène. On obtient ainsi un fond bistre clair plus ou moins vif sur lequel se détache l'enlevage bleu. — L'examen de ce pli est renvoyé à Romann.

Réserve au nitrate d'ammoniaque sous bleu d'indanthrène. Pli n° 1302, du 9 novembre 1901, déposé par M. Tigerstedt. — L'auteur obtient un blanc réserve, de très bonne qualité, avec le nitrate d'ammoniaque. — L'examen de ce pli est renvoyé à M. Romann.

Projet d'adjonction au comité d'une section de photographie. — La lettre suivante est adressée par M. Wehrlin au comité de chimie :

« Mulhouse, 19 avril 1902.

« Monsieur le secrétaire du comité de chimie,

« J'ai l'honneur de vous proposer, d'accord avec plusieurs de nos collègues, la création d'un comité ou d'une commission qui s'occuperait de tout ce qui concerne la photographie. Vous trouverez, ci-après, l'exposé des motifs qui militent en faveur de notre proposition.

« Recevez, Monsieur le secrétaire, l'assurance de mes sentiments très dévoués.

« A. Wehrlin. »

« Le comité de photographie a pour but l'étude de la photographie et de ses applications artistiques, scientifiques et industrielles.

« Le récent travail de MM. Rolffs sur la photogravure appliquée à la gravure des rouleaux d'impression amènera certainement d'autres découvertes dans cette branche de la photographie appliquée à l'industrie.

« D'autre part, une voie nouvelle vient d'être ouverte par le remarquable travail du Dr R. Neuhaus sur la photographie directe des couleurs au moyen de diverses matières colorantes telles que le bleu méthylène, la safranine, etc., etc. Les nombreuses recherches à faire dans cette voie sont autant du domaine de la chimie que de la photographie.

« Le comité de photographie aurait encore à s'occuper de l'essai des nombreux produits chimiques, souvent très intéressants, et qui concernent spécialement la photographie.

« Le comité, composé de membres du comité de chimie, de mécanique et d'histoire naturelle, s'occuperait avant tout des applications de la photographie à l'industrie. Ces applications sont nombreuses, mais ne sont guère étudiées faute de temps et d'hommes compétents. »

« Le comité de photographie se composerait de membres actifs et de membres adhérents ne faisant pas partie de la Société industrielle (comme pour le comité d'histoire naturelle).

« Il se réunirait tous les mois sous la présidence d'un de ses membres.

« La cotisation de 12 m. par an servirait exclusivement au paiement de l'abonnement des périodiques, à l'achat de livres et de matériel photographique.

« Les publications périodiques et les livres viendraient s'ajouter à la bibliothèque léguée à la Société industrielle par M. Pabst.

« Les procès-verbaux du comité de photographie ne seraient pas publiés dans les Bulletins de la Société, mais simplement consignés dans un registre spécial.

« Tous les travaux du comité seront soumis au comité de chimie qui décidera s'il y a lieu de les publier dans le Bulletin.

« Le comité de photographie pourra organiser des Expositions et prendre part à des Expositions étrangères.

« Le comité organisera, chaque année, une ou deux excursions photographiques.

« En cas de dissolution du comité de photo, tout l'actif sera versé à la Société industrielle. »

Le comité, en présence de la demande formulée par M. Wehrlin au nom d'un groupe de membres de la Société industrielle faisant partie, pour la plupart, du comité de chimie, déclare ne voir aucun inconvénient à la création d'une section de photographie, sous le patronage du comité de chimie, dans les conditions indiquées par M. Wehrlin. Cette section offrirait, entre autres, l'avantage de constituer une commission toute formée à laquelle on pourrait renvoyer toutes les questions ressortissant de la photographie, notamment celles qui intéressent la photogravure des rouleaux.

Le comité, en conséquence, appuie, auprès du conseil d'administration, la demande de M. Wehrlin.

Catalogues de MM. Rudiguet et Massiot. — Ces catalogues sont déposés à la bibliothèque, à la disposition des membres.

La séance est levée à 7 heures.

25e ANNIVERSAIRE DE LA PRÉSIDENCE DE M. ALBERT SCHEURER

Le Comité de chimie avait décidé d'organiser pour cet anniversaire une fête intime, qui, par la force des circonstances a été en réalité une belle manifestation en l'honneur, tout à la fois du Comité de chimie, de son sympathique secrétaire et aussi de la Société industrielle de Mulhouse.

En dehors des membres du Comité de chimie, un grand nombre de notabilités scientifiques et techniques s'étaient rendues à Mulhouse, pour cette solennité. Citons par ordre alphabétique : MM. Blondel, vice-président de la société industrielle de Rouen et délégué par cette société, Dollfus-Galline, ancien secrétaire du Comité de chimie, Guyot, professeur de teinture à l'Université de Nancy, Haller, professeur à la Sorbonne, délégué de la Société chimique de Paris, Lalance, ancien député du Reichtag, Léon Lefèvre, directeur de la *Revue générale des Matières colorantes*, Prudhomme, ancien élève de l'École polytechnique, Pokorni, Ullrich, etc.

Le samedi 7, à cinq heures, eut lieu la séance solennelle du Comité de chimie, à laquelle, assistait, outre les membres du Comité, les invités et le Conseil d'administration de la Société industrielle. M. Werhlin, président de la commission d'organisation de l'anniversaire, préside, il souhaite la bienvenue aux personnes étrangères et donne la parole à M. Prudhomme. Dans un discours, dont la forme et le fond furent très goûtés, notre distingué collaborateur fait l'historique du Comité de chimie et met en relief l'influence exercée sur les travaux de ce Comité, par celui qui depuis vingt-cinq ans, sous le titre modeste de secrétaire, préside ses séances.

M. Wehrlin donne ensuite lecture de quelques lettres de personne n'ayant pu venir à Mulhouse : MM. Garçon, Lauth, Rosentiehl et Schneider, qui envoient leurs félicitations au secrétaire du Comité de chimie.

M. Binder, dans une notice concise, passe en revue les nombreux travaux personnels de M. Scheurer.

M. Haller, lit une adresse de la Société chimique et ajoute quelques mots en son nom personnel.

M. Guyot lit à son tour une adresse de l'Institut chimique de Nancy, puis M. Werhlin au nom des membres du Comité de Chimie remet à M. Albert Scheurer un objet d'art destiné à commémorer l'anniversaire que l'on célèbre (*la Pensée*, en bronze, de Chapu) et une médaille, remise aussi à tous les souscripteurs. M. Scheurer remercie, pour les éloges et les compliments qu'on vient de lui adresser et du superbe souvenir que ses collègues lui offrent comme témoignage de leur sympathie. Il ne croit pas pouvoir mieux faire en associant, à cette manifestation tous les membres du Comité qui ont contribué à sa tâche et l'ont singulièrement facilitée, et en rappelant le souvenir de ceux qui ne sont plus, mais dont les travaux restent. Et dans une étude intéressante, M. Scheurer indique le rôle et les travaux de ces collègues disparus : Camille Kœchlin, Scheurer-Kestner, Horace, Kœchlin, etc.

La séance s'est terminée par la lecture des titres des travaux présentés à la séance, particulièrement nombreux et intéressants et dont l'examen a été remis faute de temps à une séance ultérieure.

Le soir, un banquet de quatre-vingts couverts réunissait à l'Hôtel Central, tous les invités, amis et collègues de M. Albert Scheurer. Au dessert, M. Bock, vice-président de la Société industrielle, prend la parole le premier. Il remercie les personnes venues de loin et dont la présence rehausse l'éclat de ce jubilé qui n'est pas semblable aux autres, car il n'est pas une fin de carrière, c'est à peine une halte, dans une existence déjà bien remplie, mais qui a devant elle de longues années, tant est jeune d'aspect le jubilaire. M. Bock rappelle ensuite les travaux de M. Scheurer si bien résumés par les différents orateurs, dans la séance solennelle de la journée. Il recherche le motif de ces travaux, et le trouve dans le besoin de travailler au bien de l'humanité, qui a vu ses jouissances augmentées par la grande influence des découvertes de la physique et de la chimie. M. Bock termine en portant la santé de M. Albert Scheurer.

Celui-ci répond. Il ne lui est pas possible d'exprimer tout ce qu'il ressent. S'il accepte tout ce que cette journée lui apporte d'émotions et de joies, c'est qu'il estime qu'elles sont les manifestations spontanées de l'amitié et c'est ce qui le remue profondément, car cette amitié de ses collègues est plus précieuse pour lui que la renommée que peut lui valoir ses travaux. Certes il trouve exagéré tout ce qu'on a fait pour lui, mais le cœur ne pèse pas ce qu'il donne. Comment s'acquitterait-il envers ses amis? il renonce à le faire; d'ailleurs les mots lui manquent, il leur dit simplement merci du fond du cœur.

Et reconnaissant toute la gratitude qu'il doit à ses collègues, à ses amis venus de loin, toute la reconnaissance pour les éloges qui lui ont été décernés, il en reporte tout le mérite à la Société industrielle de Mulhouse et à son vénéré président M. A. Dollfuss à la santé duquel il boit.

M. Haller dit que s'il est touché de fêter le secrétaire du Comité de chimie, il devient embarrassant, après tout ce que l'on a dit, de lui trouver de nouvelles qualités, mais il le félicitera de la conception qu'il a du rôle de la chimie en industrie. Il est en communauté d'idées avec lui pour les éléments que nos écoles doivent apprendre aux jeunes gens et il est heureux de constater que les vues élevées de la théorie n'effarouchent pas M. Scheurer. En cela il est d'accord avec les idées du maître Wurtz. S'il est un art qui doit beaucoup à la chimie, c'est celui de l'indienne qui, à la beauté du dessin, joint l'harmonie des couleurs. M. Haller termine en portant la santé de M. Scheurer.

M. Blondel est heureux d'avoir été délégué pour représenter la Société industrielle de Rouen à cette belle fête. Il y a dix-sept ans, on célébrait à Rouen le cinquantenaire de l'entrée dans l'industrie d'un enfant de l'Alsace, M. Reber, aujourd'hui encore président du Comité de chimie, M. Blondel souhaite cette heureuse longévité à M. Scheurer. Il boit à son cinquantenaire futur, à la Société industrielle de Mulhouse, à la chère Alsace!

M. Scheurer remercie M. Blondel; il est heureux de constater les excellents rapports existant entre les Sociétés industrielles de Rouen et de Mulhouse dont les buts sont similaires. Rien ne pouvait lui être plus agréable que la présence du délégué de la métropole normande. Il porte la santé de la Société industrielle de Rouen et celle de M. Blondel.

M. Meunier, au nom du Comité de chimie salue l'ami sûr et dévoué, le zélé Secrétaire, dont l'activité et les travaux font l'admiration de tous.

M. Victor Schlumberger, au nom du comité de mécanique porte un toast à l'ami, toujours de bon conseil, à l'industriel dont l'énergie et la persévérance ont triomphé des difficultés survenues à la suite d'événements qui ont transformé complètement l'industrie alsacienne, au philanthrope éclairé, au républicain!

M. Jeanmaire rappelle le nom d'Auguste Scheurer-Kestner, l'homme intègre et juste, dont la mémoire est toujours vivace parmi ses amis, et qui eût été si heureux de voir fêter ce soir son frère Albert.

M. Lauth, de la maison Scheurer-Lauth porte la santé des chimistes sans lesquels les commerçants, dont il est, ne pourraient rien, et qui font le succès des établissements d'impression.

M. Brandt porte la santé de M. Noelting qui fait les chimistes que l'on vient de vanter.

M. Noelting est heureux de saluer en M. Albert Scheurer, le porte-parole et le représentant des industriels d'Alsace qui ont toujours manifesté un grand intérêt aux établissements d'enseignement supérieur dont ils comprennent parfaitement l'utilité pour l'industrie. Il a pu apprécier aussi M. Albert Scheurer au conseil de surveillance de l'École de chimie; il n'a cessé d'aider de ses conseils et de son appui le directeur de cette école qui lui en est profondément reconnaissant. Aussi M. Noelting boit à la santé de M. Albert Scheurer.

La série des toasts s'est terminée avec celui de M. Binder à M. Haller, enfant d'Alsace, qui a su créer un si grand mouvement en faveur de l'enseignement chimique de l'autre côté des Vosges et à M. Guyot, le collaborateur de M. Haller.

M. Haller est touché des sentiments exprimés par M. Binder qu'il a connu tout enfant; c'est certainement parce qu'il est Alsacien qu'il a pu faire quelque chose, car l'Alsacien est tenace et son indépendance de caractère lui permet d'atteindre le but visé sans se préoccuper des obstacles à renverser.

La cérémonie fut terminée par la lecture d'une série de dépêches, envoyées de tous les côtés, et apportant à M. Albert Scheurer le tribut d'admiration et les sentiments d'affectueuse sympathie des amis empêchés d'être présents à son anniversaire.

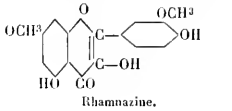
Léon Lefèvre.

REVUE DES JOURNAUX

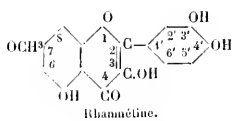
MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

RHAMNAZINE ET DE LA RHAMNÉTINE (Constitution de la) par **A. G. PERKIN** et **J. R. ALLISON** (*J. Chem. Soc.*, avril 1902, p. 469-472).

Ces deux composés sont les dérivés monométhylé et diméthylé de la quercétine; mais jusqu'ici on n'avait pas établi définitivement la position de l'un des groupes méthoxyle. La décomposition par la potasse alcoolique en présence d'air donne respectivement de l'ac. protocatéchique ou de l'ac. vanillique, et un dérivé sirupeux de la phloroglucine, qui pouvait être un dérivé de l'éther monométhylé de la phloroglucine ou de l'hydroxyfisétol. La combinaison de ce produit avec 2 mol. de diazobenzène a permis de l'identifier avec l'éther monométhylé de la phloroglucine, et, par suite, on peut donner les formules de constitution :



Rhamnazine.



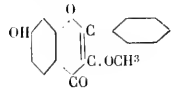
Rhamnétine.

Les nuances de ces matières colorantes sur la laine mordancée, sont :

	Chrome.	Aluminium.
Rhamnétine.....	Brun rouge.	Orangé brun.
Rhamnazine	Jaune d'or.	Jaune orangé.
	Étain.	Fer.
Rhamnétine.....	Orangé brillant.	Noir olive.
Rhamnazine	Jaune citron.	Brun olive.

Ces résultats montrent que les propriétés tinctoriales de la rhamnétine sont identiques à celles de la quercétine, et que, par suite, le groupe hydroxyl **7** n'a aucun effet sur le pouvoir colorant. Il n'en est pas de même de la méthylation de l'hydroxyl **3**, qui enlève les deux hydroxyles en ortho.

Le produit de décomposition de l'éther *monométhylé du kamphérol*, s'unit au diazobenzène pour donner une trisazobenzènephloroglucine, et en prenant pour le kamphérol la constitution indiquée par Kostanecki, il faut attribuer à l'éther méthylé la constitution suivante :



R. L.

PURPUROGALLINE (La), par **A. G. PERKIN** et **A. B. STEVEN** (*Proc. Chem. Soc.*, 1902, 74).

Ce produit formé par oxydation du pyrogallol a été formulé $C^{20}H^{16}O^9$, par Clermont et Chautard, et $C^{18}H^{14}O^9$, par Nietzki et Steinmann. D'après les auteurs, le poids moléculaire de la purpurogalline correspondrait à $C^{11}H^8O^5$; ils ont préparé le dérivé tétracétylé $C^{11}H^4O^5.(C^2H^3O)^4$ (p. de f. 182-183°), le tribenzoylé $C^{11}H^5O^5.(C^7H^5O)^3$ (p. de f. 213°; poids mol. cryoscopique 556), ainsi que le composé dibromé $C^{11}H^6Br^2O^5$ (p. de f. 204-206°), et le sel monopotassique $C^{11}H^7O^5K$. Hooker a obtenu de la purpurogalline par l'action de l'ac. nitreux sur l'ac. gallique. Si l'on emploie du ferricyanure et de l'acétate de potassium, il se forme un nouveau composé qui semble être un ac. carboxylique de la purpurogalline $C^{11}H^7O^5.CO^2H$.

R. L.

QUERCÉTAGÉTINE (La) par **A. G. PERKIN** (*Proc. Chem. Soc.*, 1902, p. 75),

La quercétagétine a été isolée des fleurs du *Tagetes patula*, par Latour et Magnier de la Source (*Bull. Soc. Chim.*, 28, 337). Les recherches de l'auteur indiquent comme formule de ce composé $C^{15}H^{10}O^8$ (au lieu de $C^{27}H^{22}O^{13} + 4H^2O$); pour le sulfate $C^{15}H^{10}O^8,H^2SO^4$, et le sel monopotassique $C^{15}H^9O^8K$. La quercétagétine fond à 318-320°, donne un dérivé hexaacétylé. $C^{15}H^4O^8(C^2H^3O)^6$ (p. de f. 203-205°), et teint en nuances plus brunes que la quercétine, et semble appartenir à la même classe de matières colorantes. Elle ne renferme pas de méthoxyle; la fusion alcaline donne de l'acide prolocatéchique, et un phénol qui n'a pas été identifié.

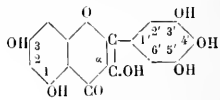
R. L.

MYRICÉTINE, par **ARTHUR G. PERKIN** (*J. Chem. Soc.*, mars 1902, p. 203-210).

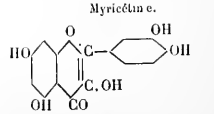
La myricétine a d'abord été isolée de l'écorce du *Myrica nagi*, qui en contient 0,27 pour cent; on l'a ensuite trouvée dans les feuilles des *Rhus coriarca*, *cotinus et métopium*, etc. Son poids moléculaire est représenté par la formule $C^{15}H^{10}O^8$, elle forme des composés acides cristallisés, un dérivé hexaacétylé, et, par fusion avec les alcalis, fournit de la phloroglucine et de l'acide gallique; ces faits et la similitude des propriétés tinctoriales avec celles de la quercétine indiquent la constitution d'une hydroxyquercétine.

L'éthylation par l'iodure d'éthyle, fournit un dérivé hexaéthylé; $C^{15}H^4O^8$ $(C^2H^5)^6$ (p. de f. 149-151°), qui se décompose par la potasse alcoolique, comme le dérivé méthylé, en un acide et un phénol : l'éther triéthylique de l'ac. gallique et probablement l'éther diéthylique de la phloroglucine.

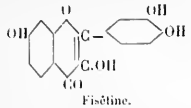
A côté de la myricétine se trouve un glucoside, la myricitrine analogue à la quercitrine, et formée par l'union de la quercétine au rhamnose. Les nuances de la fisétine, quercétine et myricétine dont les formules de constitution sont indiquées plus bas, sont très voisines :



Myricétine.



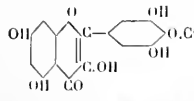
Quercétine.



Fisétine.

Cet analogie, que partage aussi la rhamnétine (éther monométhylé en 3 de la quercétine), montre que les groupes hydroxyl en 1 et 3, n'ont pas d'effet appréciable sur le pouvoir colorant qui est dû aux hydroxyles en ortho, et à celui du noyau pyronique.

Les propriétés tinctoriales de la quercitrine, et de la myricitrine sont presque identiques avec celles de la morine qui ne contient pas le groupe OH, en 4', aussi la constitution de la myricitrine est sans doute :



R. L.

ÉBÈNE VERT (Sur les matières colorantes de l'), par **A. G. PERKIN** et **S. H. C. BRIGGS** (*J. Chem. Soc.*, mars 1902, p. 210-220).

L'*ébène vert* est un bois de teinture jaune presque entièrement remplacé aujourd'hui par d'autres matières colorantes. Jusque récemment, on l'employait encore dans le Yorkshire pour teindre le cuir destiné à l'intérieur des chapeaux. D'après sir Thomas Wardle, il sert encore à la teinture de la soie, aujourd'hui. On en faisait usage en France dans l'avivage pour donner aux nuances un ton jaunâtre. D'après Bancroft les propriétés tinctoriales de la couleur de l'ébène vert sont similaires à celles du *Morus tinctoria*. On trouve l'ébène vert à la Jamaïque, on l'obtient de l'*Excœcaria glandulosa* ou de la *Jacaranda ovalifolia*.

Une série d'extractions et de précipitations ont permis d'isoler : 1° une matière colorante ($C^{13}H^{12}O^5$) qui n'a pas d'affinité pour les mordants, mais teint les fibres animales en jaune pâle, sans épuiser les bains. Cette matière appelée *excœcarine* ne contient pas de groupes méthoxyle, elle fournit un dérivé tribenzoylé et par fusion avec les alcalis se dédouble en hydrotoluquinone et acide hydroquinonecarboxylique. L'excœcarine cède au brome 2 atomes d'H et ne fournit qu'un dérivé diméthylé $C^{13}H^{10}O^5(CH^3)^2$, elle fond à 219-221° avec effervescence ; elle se combine à la quinone pour former un composé $C^{19}H^{16}O^7$, probablement une quinhydrone. 2° Une matière colorante appelée *jacarandine* de formule $C^{16}H^{12}O^5$ fondant à 243-245° avec évolution de gaz ; elle teint le coton mordancé brun-jaunâtre sur Cr ; brun orange sur Al ; jaune d'or sur Sn ; olive sur Fe), et a un peu d'affinité pour les fibres animales. Elle fournit un dérivé diacétylé et un dérivé dibenzoylé, c'est surtout à la jacarandine que l'ébène vert doit ses propriétés tinctoriales 3° et 4° deux produits résineux ressemblant respectivement aux deux matières colorantes précédentes.

R. L.

PRODUITS CHIMIQUES

IODURE DE MÉTHYLÈNE (Action de l'), sur quelques amines aromatiques), par **A. SENIER** et **W. GOODWIN** (*J. Chem. Soc.*, mars 1902, p. 280-290).

Comme l'a indiqué Lermontoff, l'iodure de méthylène en agissant sur l'aniline fournit la diphénylméthylènediamine $CH^2(NHC^6H^5)^2$; la xylidine et probablement les trois toluidines donnent les composés correspondants. Au contraire avec la **4**-cumidine l'α et la β-naphtylamine, on obtient les acridines correspondantes ; la réaction est pour la cumidine :

l'hydrogène formé réduit en partie l'iodure de méthylène en iodure de méthyle.

Les condensations s'opèrent à 150-160° en présence de carbonate de potassium.

L'hexaméthylacridine obtenue avec la **4** cumidine (p. de f. 72°) fond à 221-222° et se sublime facilement ; ses solutions (acétone, chloroforme, benzène, alcool, éther), montrent une belle fluorescence verte. L'auteur a préparé quelques sels ainsi que les dérivés nitrés et bromés de cette acridine.

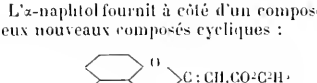
La β-naphtacridine est identique à celle de Reed (*J. pr. Chem.* 1886, 34, 160, et 1887, 35, 298).

L'α-naphtacridine, cristaux jaune pâle fondant à 173°, donne des solutions fluorescentes vert rouge dans le benzène, violette ou bleue dans les autres dissolvants.

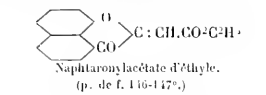
R. L.

PHÉNOLS (Condensation des), avec des éthers d'acides non saturés, par **S. RUHEMANN** (*J. Chem. Soc.*, avril 1902, p. 419-426).

La condensation du chlorofumarate d'éthyle avec le guaïacol et le β-naphtol donne les éthers guaïacol et β-naphtol oxyfumariques :



L'α-naphtol fournit à côté d'un composé analogue deux nouveaux composés cycliques :



Naphtaronylacétate d'éthyle.
(p. de f. 146-147°.)

Bisnaphtaronyl.

Le bisnaphtaronyl est un corps solide très insoluble ; l'alcool en dissout des traces et la solution est jaunâtre et fluorescente. Il se dissout facilement dans le nitrobenzène bouillant et la solution rouge foncé présente une fluorescence verte intense ; par refroidissement, il cristallise de cette solution en cristaux orangé ne fondant pas à 335°. L'acide nitrique fumant donne un dérivé tétranitré.

R. L.

FIBRES TEXTILES

FILÉS (Appareils pour mesurer la résistance des), par **J. H. LESTER** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, p. 387).

Cet appareil, facile à construire, se compose d'un micromètre relié à une pince à laquelle on suspend le filé ; à l'extrémité inférieure, on suspend un seau. Pour mesurer la résistance, on faisant couler de l'eau

dans ce seau, on mesure la quantité reçue jusqu'à la rupture et on en ajoute le poids à celui du seau. L'allongement s'obtient en faisant tourner la vis du micromètre de façon à maintenir la partie inférieure du filé en regard d'un point de repair. Au moment de la rupture, le jet d'eau est dévié automatiquement par la chute du seau.

R. L.

COTON Actions de certains composés organiques soufrés sur le, par **J. R. APPLEYARD** et **J. B. DEAKIN** (*J. Soc. Dyers* et *Colourist*, 1902, p. 128-131).

Les expériences ont pour objet d'établir l'action sur le coton des produits minéraux qu'on rencontre dans les couleurs soufrées, ou qu'on emploie dans leur teinture.

Les essais ont été faits avec un filé spécial de qualité uniforme.

Sulfure de sodium. — On fait bouillir une quantité de filé pendant 1 h. dans une sol. de 1 % de sulfure de sodium pur, et traite 3 échantillons ainsi : 1° on lave bien dans l'eau ; 2° on exprime entre deux rouleaux, 3° on laisse égoutter sans laver ni exprimer. On a déterminé les résistances après avoir laissé sécher à la température ordinaire jusqu'au lendemain. Il n'y a pas de diminution notable dans aucun cas. Le sulfure de sodium du commerce donne des résultats analogues.

On a ensuite traité des échantillons de filés par une solution de 1 % de sulfure comme suit :

1° Sulfure pur, 1 h. à la température ordinaire.
2° Sulfure pur, 2 h. à la température ordinaire.
3° Sulfure pur, 1 h. à 100°.
4° Sulfure pur, 2 h. à 100°.
5° Sulfure commercial, 1 h. à la temp. ord.
6° Sulfure commercial, 2 h. à la temp. ord.
7° Sulfure commercial, 1 h. à 100° C.
8° Sulfure commercial, 2 h. à 100° C.

On enlève l'excès de solution et sèche à la temp. ord. Les expériences commencées le 27 nov. 1900 se sont terminées en juin 1901. Dans tous les cas, la résistance a diminué et davantage avec le sulfure commercial. Résistance initiale = 19.

	1	2	3	4	5	6	7	8
8 décembre 1900	19.1	18,7	18.7	18.9	18,7	11,0	18.7	18,0
28 février 1901	16,9	17,5	16,4	16,4	14.5	14,6	14,8	14,5
6 juin 1901	16,9	17,6	16.5	16,5	14.0	14,0	14.6	14,0

On voit que l'action semble s'arrêter après quelques semaines.

On a répété les expériences précédentes le 27 nov. 1901 en sèchant les filés exprimés au sortir du bain à 100° C. puis les exposant à l'air à la température ordinaire ; voici les résultats :

	1	2	3	4	5	6	7	8
8 janvier 1902	17,2	17,5	16,5	17,4	16.3	16,8	15,8	16,0
5 mars 1902	16,0	15,7	15,8	15,9	14,1	14.6	15,0	15,0
6 juin 1902	15,6	15,7	15.4	14,5	14,0	14,0	13,0	13,0

L'augmentation de la température du séchage diminue donc la résistance.

On a ensuite fait bouillir 4 écheveaux, 1/2 h. dans une sol. de 1 % de sulfure de sodium pur et après refroidissement dans la sol. 1/2 h, on expose comme suit :

1° à l'atmosphère dans une chambre.
2° Dans une atmosphère saturée d'humidité.
3° Dans une atmosphère avec un petit jet de gaz brûlant 2 h. par jour.
4° Dans une atmosphère parfaitement sèche.

Résistance le 27 nov. = 19.

	1	2	3	4
28 février 1901	16,4	16,6	17,7	19.0
21 mai 1901	16,4	13.0	17,6	19,0
16 septembre 1901	16.4	13.3	17,3	19.0

D'où il résulte que l'action destructive est augmentée par l'humidité de l'atmosphère ; en l'absence d'humidité, l'action est nulle.

Sulfure de cuivre. — On précipite le sulfure de cuivre sur la fibre et lave bien avant d'exposer. La quantité de sulfure sur la fibre a été dosée, elle était de 1,45 %. Les conditions d'exposition sont les mêmes que dans le cas précédent :

	1	2	3	4
28 février 1901	19,0	17.0	19,0	19.0
21 mai 1901	19.0	16,7	19,0	19.0
16 septembre 1901	18,5	14,5	18,5	19.0

l'affaiblissement n'a lieu que dans l'air humide et n'est pas aussi grand qu'avec le sulfure de sodium.

Sulfure de fer. — On passe les filés dans des sol. de sulfate ferreux et de sulfure de sodium, lave bien. Mêmes conditions que précédemment :

	1	2	3	4
28 février 1901	19,0	18,3	18,0	19,0
21 mai 1901	19,0	16,3	18,0	18,8
10 septembre 1901	19,0	16,3	18,0	18,8

Comme pour le sulfure de cuivre l'affaiblissement n'est notable que dans l'air humide.

Soufre. — On place le coton 10-15 minutes dans une sol. de 2 % de soufre dans le sulfure de carbone et laisse évaporer lentement le sulfure de carbone ; le filé ainsi imprégné de soufre a été exposé comme précédemment :

	1	2	3	4
10 janvier 1901	19,0	18,7	19,0	19,0
5 mars 1901	19.0	14.3	18,0	19,0
6 juin 1901	19,0	10,2	14,4	18,5
17 septembre 1901	19,0	10,2	14,1	18.0

On voit que dans une atmosphère humide la résistance du coton contenant du soufre est réduite de moitié. On a rapporté cette action à l'oxydation du soufre en acides sulfureux et sulfurique. Les auteurs ont pu constater la présence de l'ac. sulfurique, mais

en très petite quantité, et pensent que la chaleur de formation de l'ac. sulfurique active encore la destruction de la fibre. Une série d'expériences avec le sulfite de sodium, l'hyposulfite de sodium et le sulfate de sodium, n'ont montré aucune action après huit mois.

Discussion. — M. Lévy demande si l'auteur a recherché à quels composants du sulfure du commerce serait due son action destructrice plus énergique, et s'il a déterminé de quelle manière le sulfure de sodium affaiblit la fibre, s'il y a par exemple mise en liberté de soufre sous l'influence de l'ac. carbonique de l'air, L'action des polysulfures aurait été très intéressante à connaître. M. Knecht remarque qu'avec la diminution de résistance la plus forte dans le cas du soufre, elle était encore 10,2 (au lieu de 19) et qu'on a vu des tissus teints avec des couleurs soufrées où la résistance était tombée au dessous de 1 ; il pense que le soufre séparé de la solution du CS^2 n'est pas assez divisé. Il est intéressant de noter que les auteurs ont trouvé de l'acide sulfureux formé sur la fibre ; il ne pense pas que la chaleur de formation de l'ac. sulfurique intervienne dans la destruction de la fibre.

M. Appleyard n'a pas de données numériques sur la quantité d'ac. sulfurique formée ; elle est si petite que les moyens chimiques ne peuvent être employés.

Ces essais de teinture n'ont pas indiqué de changement de la cellulose attaquée, par l'ac. sulfurique. Si l'on vaporise du coton fraîchement imprégné de sulfure de cuivre il n'y a aucun changement ; au contraire si le vaporisage a lieu après avoir exposé dans une atmosphère humide, la résistance tombe de 19 à 1. — Les résultats sont chacun les moyennes de 12 à 15 déterminations de résistance.

R. L.

IMPRESSION

INDIGO (quelques méthodes modernes pour la production d'enlevages et de réserves sur), par **W. G. WHITE** (*J. Soc. Dyers et Col.*, 1902, p. 131-135).

L'auteur a essayé dans la pratique les diverses méthodes. La méthode de Eller pour l'application des diazoïques ne permet d'employer que ceux qui sont résistants à l'ac. chromique : l'aminoazobenzène, la paranitraniline : le tissu teint en indigo est foulardé en β-naphtol et imprimé avec la couleur diazoïque épaissie et additionnée de bichromate de sodium ; on sèche, passe dans un bain de coupage, lave. La méthode donne un bon rouge solide mais il est impossible de produire en même temps des dessins blancs, à cause de la formation de produits brunâtres par oxydation du naphtol. C. Kurz et F. Kunert parent à cet inconvénient en imprégnant le tissu de naphtol et de chromate de potasse, on sèche, imprime des enlevages blancs et couleurs contenant de l'acétate de plomb. On passe après l'impression dans une sol. diluée d'ammoniaque et dans un bain contenant des ac. chlorhydrique et oxalique qui, avec le chromate de plomb des enlevages de la fibre, forment du chlore qui détruit l'indigo. Ce procédé n'est pas économique et il y a danger de laisser des sels de plomb dans les blancs ; mais il présente moins de dangers d'affaiblir la fibre.

Un procédé breveté par E. Bentz imprime sur le tissu préparé au naphtol la couleur diazo contenant un sel de plomb et passe dans une sol. de chromate. Ce procédé a donné des blancs plus purs que les précédents. L'auteur a modifié ce procédé en substituant un sel de baryum au plomb ; et ajoute généralement du chromate de baryum finement précipité à la couleur diazo ; passe après l'impression dans l'ammoniaque diluée, rince dans l'eau froide pour enlever le naphtol et passe dans un bain contenant de l'ac. chlorhydrique et oxalique. La méthode s'applique même à des nuances foncées.

Le procédé d'enlevage au prussiate rouge, que l'on ajoute à la couleur et qui consiste à passer ensuite en sol. faible de soude caustique n'a pas donné des résultats réguliers surtout avec la naphtylamine et la nitrotoluidine.

En 1898, Bloch, Zeidlert Brandenberg ont proposé l'emploi des chlorates alcalins additionnés de prussiate rouge qui détruisent l'indigo par vaporisage. La proportion du chlorage doit être réglée soigneusement sur la profondeur des gravures du rouleau et l'intensité du bleu. Le rouge azophore donnerait de meilleur résultats que le rouge paranitraniline ou la nitrosamine. Une modification de ce procédé utilise un mélange de prussiate rouge et de carbonate de magnésie ; mais il est difficile d'obtenir ainsi un blanc pur. On peut produire du jaune en ajoutant un sel de plomb à la couleur d'impression et développant ; un enlevage moins énergique additionné de bleu fournit un bleu clair ; avec le jaune chloramine on obtient un jaune pâle. Cette modification exige des rouleaux à gravure profonde, à cause de la quantité de magnésie et de plomb nécessaire, et les meilleurs effets s'obtiennent avec les gros dessins et les tissus épais.

Le procédé d'enlevage qui prédomine est encore celui qui consiste à imprimer des pigments avec de l'albumine et du bichromate, vaporiser et passer en acide, malgré le danger d'affaiblir les blancs après le savonnage. Les couleurs sont solides et peuvent être variées. Si l'on ne désire que des blancs, on peut employer un mélange de chlorate d'alumine et de prussiate rouge qui n'altère pas la fibre ; on peut même par cette modification avoir un jaune pâle par addition de jaune chloramine.

Parmi les autres méthodes, celle que recommande la Badische d'imprimer certaines couleurs basiques avec de la glycérine, du sel d'étain, de l'acétate de soude, et qui comprend en outre un vaporisage, passage en tannin et émétique, enlève l'éclat de l'indigo.

La méthode des réserves donne de très beaux blancs, la fibre n'est pas altérée, mais elle ne donne guère que les grands dessins. La réserve comprend une substance insoluble qui protège mécaniquement les parties imprimées, mais peut aussi servir comme mordant dans les opérations suivantes : d'un agent oxydant en transporteur d'oxygène comme le sulfate ou le nitrate de cuivre et enfin un épaississant. Il est souvent nécessaire d'ajouter un peu d'huile ou de graisse.

Les réserves s'appliquent au bloc à la main ou au moyen de rouleaux à gravure profonde. Pour obtenir un blanc sur bleu, la réserve ne doit pas contenir de plomb ; on obtient des jaunes et orangés au moyen de sels de plomb et de chromatage. Pour un

bleu clair sur un bleu foncé on donne un premier passage en cuve avant d'appliquer la réserve.

Une réserve jaune-orangé sur bleu clair donne un vert ou un olive. On peut produire un blanc et un bleu clair sur bleu foncé par impression de deux réserves successives entre lesquelles on donne un passage dans la cuve, puis on teint le fond; ou bien on peut imprimer les pièces en bronze de manganèse, sécher, imprimer la réserve et passer dans la cuve, puis laver dans de l'ac. chlorhydrique dilué contenant du chlorure d'étain. On obtient un fond bleu pâle présentant un dessin bleu foncé là où l'indigo est superposé au brun de manganèse, et un dessin blanc où l'on a appliqué les réserves.

La réserve doit durcir dans la cuve et son acidité doit correspondre à l'alcalinité de la cuve. On obtient le style lazuli ou neutre par l'impression de mordants réserves. Ce genre présente deux modifications, 1° on imprime des mordants pour rouge, chocolat ou noir avec la réserve blanche, teint en bleu clair auquel le blanc seul résiste et 2° quand le blanc doit traverser les nuances garance et indigo; dans ce cas on imprime d'abord les blancs neutres puis dessus les couleurs réserves; on suspend les pièces, aère plusieurs jours, passe à la cuve, bouse et teint. La première modification indiquée en détail dans l'édition de 1874 de *l'Impression et la teinture du Calicot*, par Crook, semble cependant faire l'objet d'un brevet récent (par Costobadie et Calico Printers Association).

L'impression au bloc a été presque partout supplantée. On préfère enlever l'indigo teint en uni et surimprimer d'autres couleurs au moyen de rouleaux.

On peut pour cela plaquer en naphtol et imprimer avec les couleurs diazos et obtenir des effets qui ressemblent étonnamment à l'impression à la main. Pour les rouges, on emploie la para, rarement l'alizarine (après enlevage au chlorate d'alumine avec excès d'alumine); comme bleu, on use presque toujours du bleu de Prusse.

Une imitation de l'impression au bloc mise à point par l'auteur consiste à imprimer la couleur diazo épaissie au moyen d'un rouleau en cuivre sur tissu préparé au naphtol; puis sans sécher au moyen d'un second rouleau, on imprime un fac-similé du premier dessin avec une substance qui agit comme réserve dans la cuve d'indigo. On sèche et passe dans la cuve.

Le procédé simple en apparence présente quelques difficultés. Les deux dessins doivent se superposer et ne pas l'être exactement pour imiter l'impression au bloc; les deux pâtes d'impression doivent présenter une certaine répulsion pour ne pas se mélanger, ce qui introduirait du cuivre dans la couleur diazoïque et rendrait la réserve inefficace. On évite ces dangers en ajoutant un peu de térébenthine, de cire ou d'huile. Les couleurs sont solides et brillantes et s'appliquent surtout à l'imitation de certains articles fabriqués par les indigènes. L'*o*-nitrotoluidine donne le meilleur orangé, la β-naphtylamine fournit un rouge, l'α une nuance Bordeaux; le brun azophore convient bien. Les jaune-orangé brillants sont obtenus avec les sels de plomb et chromatage. L'addition de térébenthine empêcherait la pâte d'impression du brun azophore de mousser, comme cela arrive en été. Si la chaux n'a pas été complètement lavée, elle ternit les couleurs azoïques au séchage. On peut aussi appliquer de nombreuses couleurs directes par cette méthode, mais elles ne donnent pas de nuances solides à la lumière ni au savon.

R. L.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : MACHINES. — **Perfectionn. aux appareils pour teindre, etc., les substances fibreuses filées ou non** [*J. C. Hamer*] (E. P. 4280, 28 févr. 1901-2 janv. 1902).

La marchandise à traiter est disposée dans des

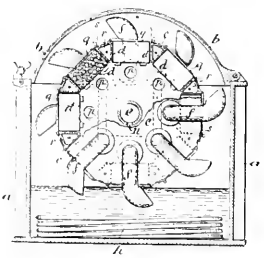


Fig. 83.

paniers perforés *d* (fig. 83 et 84) qu'on place dans un tambour *c* mis en rotation dans un plan vertical. Le tambour est situé dans le réservoir *a* contenant la liqueur, il est muni d'un serpentin *h*, et d'un couvercle *b*.

La liqueur arrive dans les paniers soit par *e*, soit

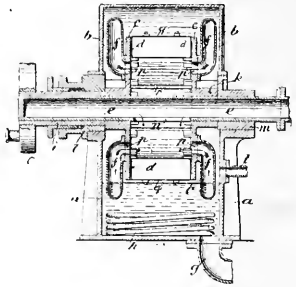


Fig. 84.

par *f*. Quand l'opération est terminée, on arrête l'arrivée du liquide par *e*, laisse s'écouler le liquide du réservoir *a* par *g* et par la force centrifuge on déplace l'excès de liquide des substances traitées.

Appareil pour la production des fibres textiles ou filaments au moyen de solutions de cellulose ou d'autres substances pouvant fournir des filaments [*C. F. Topham*] (E. P. 23157, 18 déc. 1900-9 nov. 1901).

La figure 85 représente une section verticale de l'appareil, la figure 86 une section suivant la droite *xy*. La solution est envoyée par le passage a^2, contrôlé par la vis bb^2; elle passe par c^2 dans l'orifice central d^2 du pivot d fixé par une vis e. La solution monte dans le passage f^2, puis s'écoule par f^3 à l'extérieur de f entouré de substance g^1 à travers laquelle la solution doit filtrer; c'est, par exemple, de la ouate entourée d'un tissu g^2 fixé par des ficelles g^3. La solution filtrée s'élève dans le cylindre h et sort par la tubulure i qui porte l'extrémité j percé d'orifices par lesquels la solution de cellulose s'écoule dans la solution précipitante.

g est en platine et est maintenu par la gaine k vissée sur k^1.

La figure 87 représente l'ensemble de l'appareil.

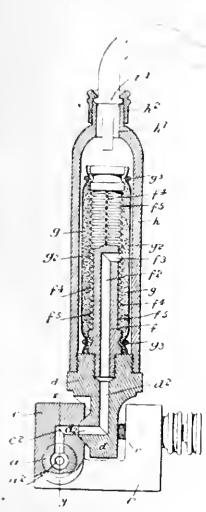


Fig. 85.

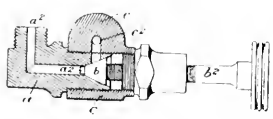


Fig. 86.

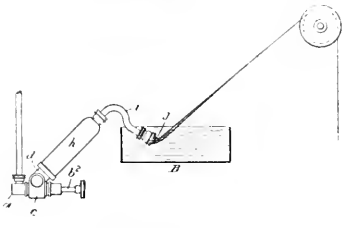


Fig. 87.

Méthode pour le traitement des tissus textiles par des liquides et machines employées [*G. France*] (E. P. 18079, 11 oct. 1900-11 oct. 1901.)

Cette machine est destinée à la teinture, le blanchiment des tissus textiles, en particulier des tissus épais de coton. Elle est représentée par les figures 88 et 89.

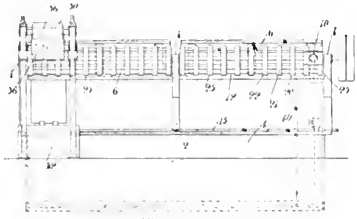


Fig. 88.

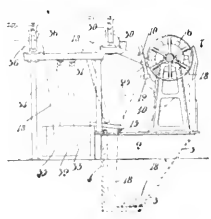


Fig. 89.

Le liquide est contenu dans une longue cuve 2, dont un côté 3 est incliné à 45°, l'autre 4 est vertical. Au-dessus de la cuve, on monte un cylindre 6.

Les pièces de tissus à traiter sont réunies bout à bout pour former une chaine dont on engage l'extrémité dans le guide 10, supporté par la tige longitudinale 12, puis dessus le cylindre tournant et dans la cuve, après avoir fourni une longueur suffisante de tissu, on passe l'extrémité de la chaine sur le cylindre, puis en avant de la tige-guide 15 entre les barres-guides 20 et 21 sur le rail 12, puis sur le cylindre et à nouveau dans le bain comme l'indiquent les lignes pointillées de la figure 88. On laisse de nouveau s'accumuler une certaine longueur de tissu, repasse sur la tige 15 et ainsi de suite. Au sortir du bain, le tissu passe entre les rouleaux presseurs 30, puis dans une cuve de lavage 32, sur les rouleaux-guides 33, 35. Puis est exprimé entre 36. Une cloison verticale 40 empêche le tissu sec de nager à la surface du bain.

DIVERS. — **Machine rotative à sécher et à teindre le fil avec rotation simultanée continue des cylindres porte-fil, pour les fils mercerisés** [*J. Dolder*] (E. P. 2697, 7 févr.-15 juin 1901). Voy. B. F. 307800, *B. G. M. C.*, **5**, 283.

Procédé perfectionné pour la teinture du papier [*Meister*] (E. P. 1140, 17 janv.-30 nov. 1901).

On traite la cellulose, le bois ou les autres fibres végétales, comme dans la teinture du coton, en bain bouillant avec des colorants qui teignent directement le coton, puis, si nécessaire, traite de la manière ordinaire avec des sels métalliques, des composés diazoïques, etc.

Procédé pour conserver les bois et les rendre incombustibles [*G. Peyerabendt*] (E. P. 15402, 30 juill.-19 oct. 1901).

On cuit les bois sous pression à 130°C dans une sol. d'aluminate de sodium additionnée d'alumine.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

RÉDUCTION. — **Réduction au moyen du fer et d'un alcali** [*Weiler ter Meer*] (B. F. 314699, 4 oct. 1901-10 janv. 1902).

En employant le fer au lieu du zinc, on réalise une double économie à cause du prix moins élevé et du poids moléculaire moindre.

Avec l'aniline on a successivement l'azoxybenzène, l'azobenzène et l'hydrozobenzène. L'oxyde de fer formé peut servir en peinture.

Procédés de réduction des corps nitreux [*Bæhringer et Sohne.*] (B. F. 316193, nov. 1901-fév. 1902).

La réduction électrolytique des corps nitreux aromatiques en amines correspondantes consiste à électrolyser les composés nitreux dans un liquide alcalin aqueux ou alcalino-salin, au moyen d'une cathode de cuivre ou cathode cuivrée, avec ou sans addition de cuivre pulvérulent.

Procédé de fabrication de l'aniline, des toluidines et autres alcalis analogues [*Senderens*] (B. F. 312615, et addition du 24 déc. 1901-5 mai 1902).

(Voy. *R. G. M. C.*, t. 6, p. 119).

ORGANIQUE. — **Production de la 4-nitro 1-3 phénylène diamine** [*Actien Gesell.*] (B. F. 314468, 24 sept., 31 déc. 1901).

En chauffant 3 h., à 170-180° C., 5 p. **1.3.4.** aminosulfo nitrobenzène avec 20 p. NH³ à 25 %, on obtient la **4** nitro. **1.3** phénylène diamine.

Fabrication du phényl-amino-acéto-nitrile et de ses homologues [*Cie Par.*] (B. F. 315269, 22 oct. 1901-28 janv. 1902).

Au lieu de l'action de l'acide prussique absolu sur l'anhydro formaldéhyde aniline, on emploie.

9 p. 3 aniline.	
6 p. 5 cyanure de potassium.....	10 p. 100.
7 p. 5 formaldéhyde.....	40 —
12 p. d'acide chlorhydrique.....	30 —
150 à 200 lit. d'eau.	

La solution se trouble et le phénylamino-acétonitrile se dépose, on le fait cristalliser dans l'éther et la ligroïne, il fond à 43°C.

Fabrication de la phénylglycine [*Cie Par.*] (B. F. 315940, 14 nov. 1901-14 fév. 1902).

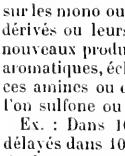
On chauffe au réfrigérant ascendant en agitant 25 p. formaldéhyde 40 % avec une solution aqueuse de 50 p. cyanure de sodium (98 %), on ajoute 13 p. de couleur et autant d'alcool et chauffe au bain-marie :

$$C^6H^5.NH^2 + CH^2O + RC.N + H^2O = C^6H^5.NH.CH^2.CO.OR + NH^3.$$

Production des nouveaux dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*] (B. F. 315575, 2 nov. 1901-13 fév. 1902).

Par l'action des halogènes ou de l'acide nitrique sur les mono ou dialcoyl, aminoanthraquinone, leurs dérivés ou leurs acides sulfoniques, on obtient de nouveaux produits qui, condensés avec des amines aromatiques, échangent leurs groupes négatifs contre ces amines ou donnent des colorants précieux que l'on sulfone ou non.

Ex. : Dans 10 k. d'α-méthylaminoanthraquinone délayés dans 100 k. de pyridine, on fait couler 6 k. 8 de brome et on chauffe 1 à 2 h. au bain-marie



a : cristallise en aiguilles rouge brun fusibles à 194° C. En chauffant ce produit avec la .-toluidine, on a un colorant vert bleuâtre etc.

Préparation des nouveaux dérivés de l'anthraquinone contenant de l'azote [*Bayer*] (B. F. 315416, 28 oct. 1901-4 fév. 1902).

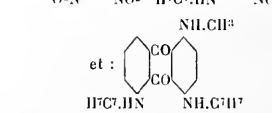
L'introduction de groupes alcoyl dans les aminoanthraquinones pousse vers le bleu et donne aux nouveaux dérivés un caractère plus basique.

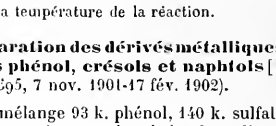
Pour la préparation on fait agir des amines primaires ou secondaires de la série grasse sur les dérivés anthraquinoniques ayant des radicaux négatifs : Cl. ou Br. NO^2,OH en position α. Ces groupes sont remplacés par l'amine. On peut aussi alcoyler directement les amines primaires anthraquinoniques.

Add. du 7 nov. 1901-3 *mars* 1902.

Emploi des amino-anthraquinones alcoylés ayant des groupes négatifs. — Ces groupes sont remplacés en totalité ou en partie par les groupes alphylamino. De plus, un groupe alcoyl du groupe amino des amines tertiaires est détaché. Ex. On chauffe 10 k. mono-méthyl-amino-anthraquinone, 100 k. *p.*-toluidine et 5 k. acétate de soude anhydre jusqu'à coloration vert bleuâtre fixe. On laisse refroidir à 60° et verse dans l'alcool-méthylique, après 12 h. on recueille le colorant précipité.

On chauffe 2 h., à 180°, 10 k. 15 nitrodiméthylaminoanthraquinone et 100 k. *p.*-toluidine, on laisse refroidir à 80° et mélange avec de l'alcool. Le colorant filtré est dissous dans HCl, filtré et précipité par l'eau et mis à cristalliser dans l'alcool méthylique. Il fond à 199°, son ac. sulfonique teint la laine en rouge.





selon la température de la réaction.

Préparation des dérivés métalliques nitrosés des phénol, crésols et naphtols [*Vidal*] (B. F. 315695, 7 nov. 1901-17 fév. 1902).

On mélange 93 k. phénol, 140 k. sulfate de zinc et ajoute peu à peu 70 k. nitrite de sodium. La masse se liquéfie puis se solidifie et devient sèche et friable.

Préparation des dérivés dinitrés et trinitrés des phénol, crésol ou naphtol [*Vidal*] (B. F. 315696, 7 nov. 1901-18 fév. 1902).

Emploi d'acide sulfurique et de nitrate de soude à chaud.

Fabrication de chlorure d'acétyle et des anhydrates des acides gras, en particulier de l'anhydride acétique [*Kessler*] (B. F. 315938, 14 nov. 1901-28 fév. 1902).

Emploi du chlorure de soufre et du vide pour la distillation.

Fabrication de l'acide gallique [*Heinemann*] (B. F. 314863, 10 oct. 1901-15 janv. 1902).

On fait *bouillir*, avec 5 % d'acide sulfurique, des dissolutions tanniques renfermant de 15 à 30 % de tannin.

Extraction de l'acide ellagique des matières premières tannifères qui en contiennent [*Heinemann*] (B. F. 314375, 20 sept.-27 déc 1901).

On évapore l'extrait aqueux des matières premières jusqu'à la densité d'environ 1,2 à laquelle l'acide ellagique dissous se sépare en totalité sous forme cristalline. On chauffe en présence d'acide sulfurique dilué ou d'un autre acide approprié le résidu de l'extrait aqueux, afin d'obtenir la décomposition des combinaisons d'acide ellagique insolubles dans ce résidu, et qui y sont encore contenus ; finalement, on isole du résidu l'acide ellagique, ainsi rendu libre, en appliquant de préférence le procédé, qui fait l'objet du brevet allemand n° 123128.

Fabrication d'alcool dénaturé propre à remplacer le pétrole dans tous ses usages par deux fermentations successives et différentes [*Péreire et Guignard*] (B. F. 316062, 19 nov. 1901-6 mars 1902).

Procédé et appareils perfectionnés servant à la fabrication des benzols et de leurs homologues [*Nikoroff*] (B. F. 315428, 29 oct. 1901-4 févr. 1902).

Le naphte est soumis à une double décomposition dans les cornues de fonte 1, 1 (fig. 2) à une température de 525° C. ; pour ralentir la décomposition, on introduit dans les cornues des auges 2 (fig. 3 et 5) à cloisons transversales intermittentes, qui ralentissent l'écoulement du naphte le long des cornues.

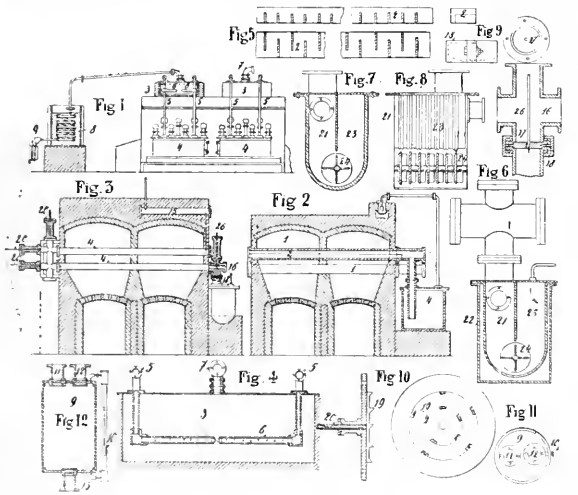


Fig. 90. — Appareil pour la fabrication des benzols.

1, Élévation latérale d'une coupe partielle ; 2, coupe suivant l'axe d'une cornue ; 3, coupe d'un appareil à décomposition secondaire ; 4, coupe d'un appareil séparateur ; 5, coupe d'une auge de cornue ; 6, coupe du récipient de l'appareil secondaire ; 7, réservoir intérieur de 6 ; 8, coupe de ce récipient ; 9, coupe des tubulures ; 10, râcle pour enlever les escarbilles ; 11, appareil de contrôle.

Les produits de la distillation et les gaz sont dirigés dans un séparateur 3 (fig. 1, 2 et 4) qui se remplit de distillés lourds, à ébullition au-dessous de 300° C. Les gaz et les distillés qui n'ont pu se condenser dans le réservoir à eau 4, se rendent dans le séparateur 3 par les tuyaux 5, se terminant dans le séparateur par des tubes perforés, 6. Grâce à ce dispositif, les gaz et les vapeurs obtenus sont soigneusement lavés ; en même temps le séparateur retient les distillés à ébullition supérieure à 200° C. qui pourraient gêner la décomposition subséquente. Les gaz et les distillés se rendent du séparateur 3, par le tuyau 7, au réfrigérateur 8 ; en quittant ce dernier, le distillé liquide et les gaz traversent un appareil de contrôle 9 (fig. 1, 11 et 12), constitué par un récipient 9, communiquant avec un niveau 10, dont le tube en verre contient un aréomètre, le gaz et les distillés liquides arrivent au récipient 9 par la tubulure 11 ; les gaz en sont évacués par la tubulure 12 (dans un gazomètre), tandis que le liquide ne fait que traverser le récipient 9 pour s'en écouler par la tubulure 13. En même temps, l'aréomètre, disposé dans le tube en verre 10, permet d'observer continuellement la densité du distillé et de la maintenir à un degré constant.

Les distillés liquides, s'écoulant du réfrigérateur, sont décomposés à 900° C. et à une pression supérieure à celle de l'atmosphère, dans les deux rangées de cornues 14 (fig. 3), à décomposition spéciale.

A leur sortie des cornues à décomposition spéciale, les produits se rendent dans un récipient 21 (fig. 3, 6, 7 et 8) muni d'un fond hémisphérique et refroidi (fig. 6).

L'espace intérieur du récipient 21 est divisé en deux parties par une cloison verticale 23 n'atteignant pas le fond ; au dessous de cette cloison est disposé un agitateur 24. Les produits gazeux de la décomposition dans les cornues 14 subissent un lavage soigné dans le goudron, auquel ils abandonnent toutes les escarbilles, suie, etc., de sorte qu'ils passent à l'état pur dans la seconde partie du récipient 21 ; en le quittant, les produits se rendent au gazomètre.

Pour l'absorption des hydrocarbures volatils, on se sert du naphte ou de l'alcool méthylique, de l'acétone, etc., dont on extrait les produits absorbés au moyen de l'eau à un état plus pur et avec un rendement de beaucoup supérieur.

Perfectionnements apportés à la distillation des bois en vue de la fabrication d'acétone sans production d'acide acétique et de l'utilisation des gaz produits à des réductions [*Péreire et Guignard*] (B. F. 316061, 19 nov. 1901-6 mars 1902).

Les produits volatils de la distillation sont conduits dans une cornue contenant du charbon et portée à une température entre le rouge sombre et le rouge vif, en vue d'obtenir de l'alcool méthylique ; des acétones, de la benzine, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, des ammoniaques.

Fabrication de l'acétone au moyen de matières sucrées. *Péreire et Guignard* (B. F, 316060. 19 nov. 1901-6 mars 1902.

On mélange la matière sucrée avec un oxyde très difficilement réductible, et on porte ce mélange contenu dans une cornue au rouge sombre : et on fait passer les vapeurs qui s'en dégagent dans un épurateur muni d'un sel susceptible d'absorber l'ammoniaque, et ensuite dans un réfrigérant où se liquéfient les vapeurs d'acétone.

PARFUMS. — **Préparation de la vanilléine** *Delapierre et Langol* B. F. 316525, 4 déc-1901-26 mars 1902 .

PHARMACEUTIQUES. — **Phosphate de calcium et procédé de fabrication** *Hatmaker* B. F. 315804, 11 nov. 1901- 21 fév. 1902.

Phosphate de calcium et procédé de fabrication *Hatmaker* (B. F. 315803, 11 nov. 1901-21 fév. 1902 .

Préparation de la thioxantine 2.6 dioxy. 8 thiopurine *Boehringer* B. F. 314409, 27 sept.-28 déc. 1901 .

Préparation des homologues de la xanthine *Boerhinger* B. F. 306984, 21 sept. 1901-10 janv. 1901.

Préparation d'une combinaison d'acétyle de la cellulose *Landsberg* B. F. 316500.3 déc.1901-24 mars 1902 .

On arrose l'hydrocellulose avec 3 à 4 p. d'anhydride acétique et on ajoute 1 % d'acide orthophosphorique et chauffe à 40-50°C. Quand le produit est devenu gélatineux. on le lave et sèche.

Procédé pour la préparation de compositions similaires au celluloïd et de films photographiques *Bayer et Cie* B. F. 317008. 18 déc. 1901-22 avril 1902 .

On mélange des dérivés acétylés de la cellulose avec le camphre ou ses succédanés avec ou sans addition d'un dissolvant approprié et avec le produit on prépare des plaques photographiques sur celluloïd films .

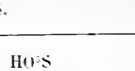
Préparation de nouveaux dérivés de la cellulose *Bayer* (B. F. 317007. 18 déc. 1901-22 avril 1902 .

On traite la cellulose par de l'anhydride acétique en présence de l'acide sulfurique avec ou sans addition d'un dissolvant approprié.

Pour le dérivé acétylé de la cellulose soluble dans l'alcool, on traite l'hydrocellulose par de l'anhydride acétique en présence de l'acide sulfurique.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque** *Badische* B. F. 315573, 2 nov. 1901-13 févr. 1902 .

En sulfonant la *p.*-chlor. *m.*-nitraniline par l'ac. sulfurique fumant, à 170-180° C., on obtient une nouvelle solution de chlore nitraniline sulfo, probablement :  qui, diazotée et copulée au β-naphtol donne un colorant dont les laques de calcium, baryum, alumine et plomb, sont insolubles dans l'eau bouillante et servent à faire des laques.

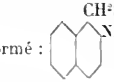
Colorants azoïques *Badische* (B. F. 315932, 14 nov. 1901-2 févr. 1902 .

Les groupes nitro en ortho d'un groupe diazonium peuvent être remplacés par des OH sous l'influence des alcalis, même à froid.

Ex. : La **2** nitraline **4** sulfo fournit le **2** diazophénol **5** sulfo. On diazote 117 k. d'*o.*-nitraniline, *p.*-sulfo de Na. dans 750 lit. et 200 k. HCl à 200° B. avec 35 k. nitrite dissous dans 100 k. d'eau ; 250 k. de glace refroidissent le diazo.

On l'essore bien avec de l'eau salée et met en suspension dans 2000 lit. d'une solution renfermant 70 k. acétate de sodium. En chauffant quelque temps à 45° C, le nouveau diazo se forme, il peut servir tel quel à la préparation d'azoïques.

Production de laques au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque *Badische* (B. F. 316587. 5 déc. 1901-28 mars 1902 .

L'action simultanée de la formaldéhyde et de sulfite neutre sur le β-naphtol donne un corps qui ne se combine pas avec les azoïques. Mais par l'action simultanée de sulfite et de NH^3. OH est remplacé par NH^3 et le corps formé :  peut servir à la préparation d'azoïques.

Par exemple, diazoté et combiné au β-naphtol, il fournit un colorant azoïque dont les sels de calcium ou de baryum sont insolubles dans l'eau et peuvent servir à préparer des laques d'un rouge bleuâtre.

Production de colorants bleus pour laine *Manuf. lyon.* (B. F. 316720, 9 déc. 1901-9 avr. 1902).

En diazotant la *p.*-amino-acétyl éthylaniline avec 35 k. HCl et **6.9** nitrite, et combinant, à 3° C., avec 32 k. **1.8** dioxynaphtaline **3.6** disulfo, à 50° C., en présence d'acétate de soude, on a un colorant qui, saponifié par la soude 1200 lit. de lessive à 50 % 1 h. à l'ébullition , fournit sur laine un bleu pur.

Production de colorants bleus solides pour coton *Manuf. lyon.* (B. F. 316762, 10 déc. 1901-10 avr. 1902 .

Colorant obtenu avec la *p.*-amino acétylalcoylaniline + α-naphtylamine **6** ou **7** sulfo + α-naphtylamine **6** ou **7** sulfo + napthol, dioxy-naphtalène ou amino-naphtol.

Le colorant final est désacétylé avec de la soude étendue.

Production de colorants pour laine solides variant du vert au noir vert *Manuf. lyon.* B. F. 316866, 13 déc. 1901-16 avr. 1902 .

Les colorants azoïques obtenus avec les diazo de l'*o.*-aminophénol sulfo ou du *p.*-nitro *o.*-aminophénol ou du **2.3** aminonaphtol β-sulfo. copulés avec le **1.8** diaminonaphtalène **4** sulfo. donnent des colorants teignant la laine en rouge-Bordeaux ou en violet d'une solidité insuffisante. Mais par chroma-

tage, les nuances virent au vert ou au vert noir très solide.

On peut aussi traiter les colorants en solution par l'acide nitreux pour former un groupe azimino. Les colorants couvrent mieux, ils sont plus solides mais deviennent plus ternes.

Colorant insoluble au moyen du 4 chlor. 2 anisidine et de β-napthol [*Badische*] (B. F. 314135, 9 sept.-20 déc. 1901).

Les azoïques obtenus sur fibre avec l'anisidine ou homologues et le β-naphtol ne résistent ni au lavage, ni au frottement; de plus, ils salissent les blancs et se subliment au repassage ou en magasin.

Les azoïques dérivés de la **4** chloro **2** anisidine (p. de f. 83-84° C.) (ébullition du nitro *p.*-dichlorobenzène avec de l'alcool méthylique et de la soude et réduction) ne présenteraient pas cet inconvénient.

***p.*-chlor. *o*-amino-salycilique et colorant diazoïque qui en dérivent** [*Badische*] (B. F. 314134, 9 sept.-20 déc. 1901).

On chlore le salicylique dans le nitrobenzène, épuise par de la soude diluée et précipite par un acide. Le rendement en *p.*-chlorosalicylique est presque théorique. En nitrant cet acide en milieu sulfurique, à 0°, on a le dérivé *o.*-nitré dont l'amine fournit des azoïques :

p.-chlor.-*o.*-amino-salicylique + α.-naphtylamine 6 ou 7 sulfo + β.-naphtol = noir violet sur laine devenant noir bleu par chromatage.

Colorant bleu pour coton à l'aide de l'acétyle 1. 4. naphtylène diamine et sulfonique [*Manuf. lyon.*] (add. du 28 oct. 1901-12 févr. 1902 au B. F. 312388).

Dans les colorants bleus du brevet du 3 juillet (*R. G. M. C.*, p. 21) la présence du groupe acétyle VIIN n'a pas d'importance, car si on le supprime, les colorants ne sont pas modifiés, ce serait la présence du groupe sulfo à **6** ou **7** qui communiquent aux couleurs leurs qualités.

Ex. : On diazote et copule ensemble successivement 3 mol. d'α-naphtylamine sulfo **6** ou **7** sulfo (Clève) et le tout est copulé au 2-amino-5-naphtol, 7-sulfo. Le colorant teint le coton en bleu indigo.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Production de nouveaux colorants de la série du triphénylméthane** [*Act. Gesell.*] (add. du 4 nov. 1901-févr. 1902 au B. F. 313565).

Condensation de l'alcoyle-benzyl *m.*-toluidine avec le tétraalcoyl-diaminobenzhydrol en solution sulfurique diluée. Par oxydation et séparation on a un bleu sur laine égalisant bien.

Production de nouveaux colorants de la série du triphénylméthane [*Act. Gesell.*] (B. F. 316836, 12 déc. 1901-15 avril 1902).

Condensation de la *p.*-dialcoyle amnio-*o.*-tolyle aldéhyde avec une amine tertiaire d'après les procédés des brevets 198415 et 252148. La condensation se fait en 12 à 16 h. en solution sulfurique diluée; après oxydation on a avec l'éthylbenzylaniline sulfonique un bleu clair sur laine.

AURAMINES. — **Fabrication d'auramines alcoylées** [*Cie Paris.*] (B. F. 316915, 14 déc. 1901-17 avr. 1902).

10 p. base d'auramine, 20 p. benzène chaud, 5 p. ZnO, et 5,9 iodure d'éthyle sont chauffés à reflux 1-2 h. On laisse refroidir, l'auramine éthylée cristallisée dans l'alcool fond à 130-131°C. Elle est insoluble dans l'eau, ses sels teignent en jaune verdâtre le coton mordancé au tannin.

ACRIDINES. — **Fabrication de nouvelles combinaisons d'acridinium** [*Cie paris.*] (B. F. 316467, 2 déc. 1901-22 mars 1902).

On benzyle les acridines, en chauffant 12 k. de jaune d'acridine (base) à 110-120°C, avec 30 k. nitrobenzène et ajoutant ensuite 7 k. chlorure de benzyle, on monte alors à 140-150° et verse dans l'eau. Le nitro-benzène est chassé à la vapeur d'eau, on filtre et précipite par un acide et le sel marin. Le colorant teint le coton en jaune verdâtre.

Fabrication de matières colorantes jaunes à jaune orangé de la série de l'acridine [*Manuf. Lyon.* (B. F. 316721, 9 déc. 1901.

Le tétraminoditolylméthane (D. P. 52324), chauffé en solution acide, avec de l'acide chloracétique se transforme en un mélange de colorant : jaune et jaune orange analogues à ceux obtenus en faisan agir le chloracétique sur le jaune d'acridine.

On chauffe 2 h. à 140°C. sous pression, 180 p. de sulfate du tétraminoditolylméthane, 1000 p. d'eau et 120 p. HCl; et 60 p. chloracétique. La solution est filtrée et précipitée par le sel.

Production de nouveaux colorants de la série des acridines [*Manuf. lyon.*] (B. F. 314266, 14 sept.-26 déc. 1901).

On chauffe sous pression, avec de la formaldéhyde les colorants dérivés de l'acridine. Ex. : 25 k. 6 tétramino ditolylméthane sont dissous dans 270 lit. d'eau et 90 k. HCl à 21°B. et chauffés 7 h. à 145-150°C. On laisse refroidir et ajoute 8 k. 100 d'une solution de formaldéhyde à 38 %, on referme et échauffe à nouveau 6 h. à 125°. On laisse refroidir à 80° et refonle dans 2000 lit. d'eau salée. Le colorant précipité est filtré et séché.

Il se dissout dans l'eau en jaune brun avec peu de fluorescence, il teint le coton et le cuir en jaune, rouge vif, solide au lavage et à la lumière.

Colorants nouveaux de la série des acridines [*Manuf. lyon.*] (add. du 22 oct. 1901-31 janv. 1902 au B. F. 312771).

Au lieu des *m.*-diamine, on emploie l'aniline, ses dérivés mono et dialcoylés ou leurs homologues.

INDIGO. — **Procédé pour purifier l'indigo brut** [*Cie par.*] (B. F. 316681, 2 oct. 1901-10 janv. 1902).

Les produits accessoires rouge à rouge-brun qui se forment dans la préparation de l'indigo se dissolvent facilement dans la pyridine et ses homologues.

Ex. : On introduit 100 p. d'indigo dans 4 à 500 k. de bases de pyridine du goudron de houille et chauffe au bain marie, puis filtre au filtre-presse en lavant à la pyridine fraiche jusqu'à ce qu'elle soit incolore.

Fabrication du phénylaminoacétonitrile de ses homologues et de ses produits de substitution *Cie Par.*] (B. F. 314860, 9 oct.-15 janv. 1902).

Le nitrile glycolique OH : CH^2. CN entre en réaction avec des quantités moléculaires d'aniline ou

de ses homologues pour former le phénylaminoacétonitrile : $C^6H^5NH^2 + (OH)CH^2.CN = H^2O + C^6H^5NH.CH^2.CN$. La réaction commence à froid et se complète au bain marie. Après séparation du diluant (eau seule ou avec de l'alcool) on fait cristalliser dans l'éther avec de la ligroïne le produit concrété.

Il fond à 42-43. Saponifié il forme le phénylglycocolle.

L'anthranilate de soude chauffé en présence d'eau ou d'alcool avec le nitrile ci-dessus, donne le phénylaminoacétonitrile-*o*.-carbonique qui, par saponification, se transforme en phénylglycine carbonique.

Add. du 17 *oct.* 1901-31 *janv.* 1902. — Rectification du mot *nitrite* employé dans le brevet par le mot *nitrile*.

Production de colorants indigotiques halogénés [*Badische*] (B. F. 315180, 19 oct. 1901-25 janv. 1902).

Bromophénylglycine-o.-carboxylé 1195 p. phénylglycine o.-carboxylé, 600 p. acétique glacial ; 160 p. bromé sont agités puis on verse dans l'eau ; filtre, lave et fait cristalliser dans l'alcool. Le produit fond à 228°.

Le dérivé élaboré fond à 210-215, et le dichloré à 237-238°C.

On peut également partir du ω.-cyanométhylanthranilique.

Pour préparer les colorants indigotiques, on fait bouillir 1 p. bromophénylglycine *o.*-carboxylate de sodium, sec et pulvérisé dans 3 à 4 p. d'anhydride acétique jusqu'à cessation de dégagement de CO^2. On distille dans le vide et le résidu sec est mis à cristalliser dans l'alcool ; il fond à 225°C. On saponifie par l'alcali et précipite l'indigo par un courant d'air.

BIBLIOGRAPHIE

THE PRINTING OF COTTON FABRICS COMPRISING CALICO BLEACHING PRINTING AND DYEING, by ANTONIO SANSONE. 2. éd., rev. Manchester, a. HEYWOOD AND SON. — London-Simpkin, MARSHALL, HAMILTON, KENT et Cᵉ.

1 vol. de 474 pages avec 32 planches de machines hors texte, et 116 échantillons de tissus imprimés : 18 sch. = 22 fr. 50 :

TABLE DES MATIÈRES. — **Histoire de l'impression du coton** (p. 1 à 15). — **Blanchiment** (16 à 53). **Récents développements de la chimie et de la cellulose du coton** (p. 53 à 74). — **Mordants** (p. 74 à 125). — **Matières employées dans l'impression et l'apprêt du calico** (p. 125 à 139). — **Couleurs minérales** (p. 139 à 153). — **Couleurs naturelles organiques** (p. 153 à 179). — **Couleurs du goudron** (p. 179 à 224). — **Procédés d'impression** (p. 179 à 224). — **Couleurs vapeurs** (p. 250 à 197). — **Couleurs d'oxydation** (p. 297 à 311). — **Couleurs par teinture** (p. 311 à 328). — **Procédé de réserve et de rongeage** (p. 337 à 395). — **Couleurs azoïques fixées directement sur la fibre** (p. 395 à 412). — **Machines et appareils employés dans l'impression du calico** (p. 412 à 440). — **Formules relatives aux échantillons imprimés** (p. 440 à 473). — **Appendice** (p. 473 à 474).

NÉCROLOGIE

OSCAR SCHEURER

23 avril 1834 — 7 juin 1902.

C'est avec une profonde émotion, que nous faisons part aux lecteurs de la *Revue Générale des Matières Colorantes*, de la mort de M. Oscar Scheurer, frère du regretté chimiste et industriel Scheurer-Kestner, et de notre collaborateur M. Albert Scheurer, président du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse.

Né à Mulhouse le 23 avril 1834, Oscar Scheurer suivit les cours de l'École primaire de sa ville natale puis ceux du collège de Thann et du Gymnase protestant de Strasbourg.

Après s'être perfectionné dans l'étude de la chimie, au laboratoire de l'École centrale, dirigé par Jaquelin, il entra en 1855 dans la fabrique d'impressions de son père, M. Scheurer-Rott, à Thann, et ne cessa jusqu'en 1882, d'y déployer les plus hautes qualités de chimiste et d'administrateur.

A partir de 1882, il s'occupa, surtout comme gérant de la fabrique, qu'il quitta définitivement en 1895, après l'avoir, de 1893 à 1895, assistée comme Conseil.

C'est à cette époque, qu'il donnait une suprême preuve d'activité, en fondant à Belfort, avec ses fils J. et F. Scheurer, une fabrique très importante de gommes artificielles, dont l'étude avait toujours été un de ses sujets de prédilection.

Les travaux d'O. Scheurer comprennent quelques découvertes très intéressantes. Nous citerons tout particulièrement l'adjonction qu'il fit d'une pompe à circulation des lessives aux appareils de blanchiment à haute pression (1868), et le premier emploi industriel des extraits de garance pour rouge et violet (sept. et nov. 1865). Les premiers essais de laboratoire d'une pièce au chrome, avec l'extrait de garance, sont dus aussi à O. Scheurer, et datent d'août 1862.

La valeur de ces deux inventions ne diminue en rien le mérite de ses autres travaux. Le remplacement de l'acide arsénieux, prohibé dans certains États, par l'acide phosphoreux pour les mordants de fer, la fabrication du savon dans un appareil à pression, la régénération de la matière colorante des extraits de garance, et l'intéressante observation de l'enlevage sur bleu cuvé, effectué au moyen du minium et de l'acide chlorhydrique, ne sauraient être passés sous silence.

Voilà la part du chimiste. Mais les regrets, que laisse après lui cet homme au cœur d'or, que des deuils récents et cruels avaient brisé, ne sauraient s'exprimer. Les ouvriers le considéraient et le vénéraient comme un père : tous ceux qui l'ont connu de près le pleurent comme le plus tendre et le plus fidèle des amis.

M. PRUD'HOMME.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par ÉD. CRÉTÉ, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

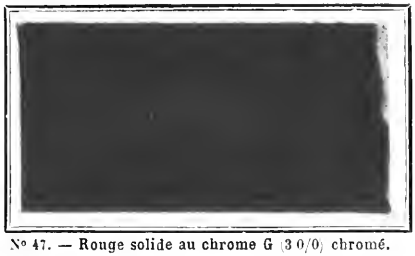
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

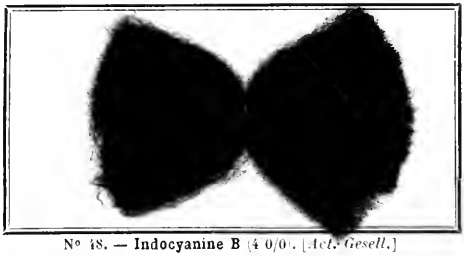
N° 67 TOME VI. 1er Juillet 1902.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 7.

N° 46. — **Rouge solide au chrome B** 3 0/0 chromé.

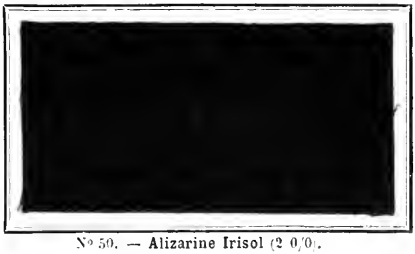


N° 47. — **Rouge solide au chrome G** (3 0/0) chromé.
(Actien Gesellschaft, Berlin.)



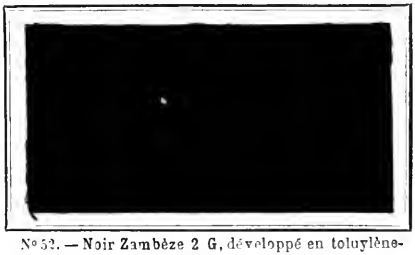
N° 48. — **Indocyanine B** (4 0/0). [*Act. Gesell.*]

N° 49. — **Alizarine Irisol** (0,5 0/0)



N° 50. — **Alizarine Irisol** (2 0/0).
(Farbenfabriken v. F. Bayer.)

N° 51. — **Noir-noir 4 B**, concentré 5 0/0
Weiler-ter Meer.)



N° 52. — **Noir Zambèze 2 G**, développé en toluylène-diamine. *Act. Gesell.)*

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 68. — Tome VI — 1er août 1902

LES COULEURS SULFURÉES DANS L'IMPRESSION DES TISSUS DE COTON

Par M. A. SANSONE.

Les lecteurs de cette *Revue* ont été tenus régulièrement au courant de ce qui a été fait jusqu'ici pour l'application des matières colorantes sulfurées à l'impression, et ce serait une inutile répétition de ma part de faire même un résumé de ce qui a été tenté jusqu'ici dans ce domaine de recherches et applications industrielles.

Il s'agira plutôt, dans ce qui suit, d'un examen critique des différentes méthodes d'application en y apportant mon expérience personnelle et mes idées sur la question.

M. Lefèvre, le directeur de la *Revue*, se souviendra sans aucun doute de la visite que j'eus le plaisir de lui faire au temps de l'Exposition de Paris et de ce que je lui dis sur les travaux que j'exécutais alors, ainsi que de la méthode générale que j'avais trouvée pour l'application en impression de ces nouveaux colorants.

Aussi je réclame la priorité, pour avoir essayé des procédés pratiques ; et, sans vouloir ôter le mérite des autres investigateurs, je crois avoir été le premier à résoudre la question.

Je prévoyais déjà alors, ce qui du reste était facile à prévoir, que les premières couleurs au soufre seraient suivies par d'autres nombreux membres de la série et par conséquent qu'un procédé d'application de ces colorants aurait une importance future dans l'industrie.

Mes premiers essais datent du mois de mai et juin de l'année 1900, ce qui est prouvé par une première demande de brevet sous le nom de Will Melland et moi-même, datée du 23 juin 1900, suivie par une autre demande de brevet anglais du 27 septembre de la même année (voy. le numéro de décembre de la *Revue*) sous le nom de : *Sansone et The Clayton Aniline C°*.

Ces dates, et principalement la première, c'est-à-dire celle de juin 1900, comme on verra par la suite, sont très importantes.

En dehors des résultats que j'ai obtenus soit avant, soit après, avec la Clayton Aniline Co, il y a les méthodes introduites récemment et indépendamment l'une de l'autre, par deux grandes maisons allemandes: les Farbenfabriken d'Elberfeld et la maison Léopold Cassella de Francfort, méthodes qui ont contribué à mettre la question sur un pied tout à fait pratique et industriel.

1re *méthode* (Sansone-Melland), basée sur l'emploi de la soude caustique concentrée et d'un réducteur, le sulfure de sodium (ou un mélange de soude caustique et de soufre en poudre) dans la couleur d'impression, la couleur se fixant par un vaporisage de deux à cinq minutes.

2e *méthode* (Sansone et The Clayton Aniline C°), se fondant aussi sur l'emploi de la soude caustique concentrée, le colorant étant libre de soufre ou de sulfure et étant dans certains cas préalablement dissous dans le sulfite de soude.

Vaporisage d'au moins vingt-cinq minutes.

Mais en préparant le tissu au glucose comme par la fixation de l'indigo par la méthode Schlieper et Baum, le vaporisage se réduit comme dans le premier cas à deux à cinq minutes. Cette méthode peut s'appliquer avec n'importe quels rouleaux, même de cuivre.

3e *méthode*. — Les Farbenfabriken d'Elberfeld ont eu aussi recours à l'emploi d'un réducteur, le sulfure de sodium, mais elles emploient le carbonate de soude au lieu de la soude caustique, et recommandent l'usage de rouleaux de cuivre nickelés.

4e *méthode*. — C'est celle de la maison Léopold Cassella et C°, elle emploie le colorant brut contenant même du soufre libre ou des sulfures, en mélange avec la soude caustique et avec l'addition aussi du bisulfite de sodium pouvant s'appliquer aussi sur rouleaux de cuivre ordinaires non nickelés.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de déclarer ici que j'ai employé dans mes premiers essais de mai et juin 1900 un rouleau de bronze nickelé. Ce rouleau avec la machine de laboratoire à imprimer a été acheté par M Will Melland exprès pour mes essais, chez M. Arthur Ashworth, de Bury, près Manchester, et ce rouleau, comme peut le certifier ce dernier était fortement nickelé.

J'ai donc employé un rouleau nickelé avec le sulfure de sodium dans la couleur d'impression bien avant que les Farbenfabriken aient fait leur demande de brevet.

Je n'ai pas parlé de rouleaux nickelés dans ma première demande de brevet anglais pensant que leur emploi n'était pas une nouveauté par lui-même, puisque les rouleaux nickelés étaient bien connus dans l'industrie de l'impression, et que cette application spéciale n'était pas brevetable.

Ce n'est pas le cas de discuter ici la question de savoir si les rouleaux nickelés sont brevetables ou non ; mon but étant simplement celui de prouver que j'ai employé un tel rouleau déjà en mai de l'année 1900 pour l'application des colorants sulfurés dans l'impression.

Je passe maintenant à la critique des différents procédés.

Procédé Sansone-Melland, comme essayé originairement.

50 gr. soude caustique 30 %.
20 — noir immédiat.
20 — dextrine.
20 — eau.
10 — sulfure de sodium cristallisé.

Chauffer légèrement au bain-marie jusqu'à solution. refroidir. Imprimer, sécher, vaporiser de deux à cinq minutes, laver, savonner et sécher; ou laver, passer en bain chaud de bichromate, laver, savonner, sécher. Ces essais, comme il a été dit plus haut, ont été faits sur un rouleau en bronze nickelé, et le dessin n'était pas visiblement attaqué, même après un grand nombre d'essais.

Procédé Sansone-Clayton Aniline C°.

Pâte-mère.

25 k. dextrine.
25 — noir Clayton B concentré.
25 — sulfite de soude neutre.

Dissous dans l'eau chaude et porté le tout à 100 lit. Refroidir.

Couleur d'impression.

12 k. pâte-mère.
9 — soude caustique (30 % NaOH).
9 lit. eau.

Imprimer, vaporiser trente minutes sans pression, laver, chromer ou non, savonner, sécher.

On peut employer un rouleau de cuivre pour l'impression.

Méthode des Farbenfabriken Elberfeld, vorm. Fr. Bayer et C°.

5-12 % colorant katiguéne (p. e. Katiguène Indigo B extra. Noir, etc.)
6-9 % sulfure de sodium cristallisé.
3 — soude calcinée et
34-16 — eau.

Chauffer à l'ébullition puis y incorporer :

55-60 % épaississant d'amidon adragante neutre.

Imprimer sur *rouleau de cuivre nickelé*. Sécher, vaporiser une heure sans pression, laver, etc.

Ce procédé a été introduit avec le double objet de ne pas attaquer les gravures des rouleaux de cuivre ordinaires et aussi pour empêcher la couleur de couler lors du vaporisage.

Méthode Léopold Cassella et C°.

Noir.

Chauffer à 60-70° C :

180 gr. Noir immédiat NR ou NB avec
135 — bisulfite de soude 38° B. et on ajoute
135 — eau.

Après refroidissement on ajoute encore

310 — épaississant A et
240 — de soude caustique 40° B.

Bleu foncé.

Chauffer à 60-70° C :

10 gr. Bleu immédiat B extraconcentré.
200 — eau.
30 — bisulfite à 38° B. On ajoute
200 — dextrine.
270 — eau de gomme 2 : 1.
210 — soude caustique 40° B.

Chauffer cinq minutes encore jusqu'à ce qu'une tâte de la couleur d'impression présente sur un papier blanc un aspect jaunâtre.

Épaississant A.

4 000 gr. british gum.
4 000 — de solution de gomme 2 : 1.
2 500 — eau.
1 000 — huile pour rouge turc.

Imprimer, vaporiser pendant 30 à 45 minutes à 1/2 atmosphère, ayant soin d'employer la vapeur sèche, laver, chromater pour le noir, savonner, etc.

Ce procédé a été étudié par la maison Cassella en vue principalement d'éviter d'attaquer les rouleaux de cuivre, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de les nickeler du tout.

C'est le traitement des colorants par le bisulfite de soude, qui, d'après cette maison, empêche que le soufre ou le sulfure, d'abord libre dans la matière colorante, n'ait plus aucun effet sur le cuivre.

Comme on voit, les quatre méthodes peuvent être classées d'abord en celles qui emploient le sulfure de cuivre dans la couleur d'impression en suivant la pratique de ce qu'on fait dans la teinture, et en celles qui demandent un rouleau

nickelé et en celles qui peuvent s'appliquer sur les rouleaux de cuivre ordinaires.

L'emploi de rouleaux nickelés n'est ni difficile ni dispendieux et par conséquent s'il était absolument nécessaire, les imprimeurs s'en serviraient pour fixer les colorants sulfurés comme ils s'en servent pour quelques cas spéciaux déjà depuis nombre d'années.

Cependant on comprendra que les imprimeurs préfèrent les procédés où leur rouleaux ordinaires peuvent servir et, pour cette raison, ils ont travaillé avec les méthodes qui ne demandaient aucun changement dans l'emploi des rouleaux de cuivre.

La question plus importante est cependant celle du vaporisage. La méthode idéale réellement est celle qui peut vaporiser au Mather-Platt pendant deux ou trois minutes et pas une demi-heure ou une heure.

Quant au coulage des couleurs avec la soude caustique, ce n'est pas un inconvénient aussi sérieux qu'il paraît être au premier abord. Dans la plupart de mes essais, qui ont été dans le temps très nombreux, rarement il y a eu des échantillons gâtés par le coulage des couleurs quand la vapeur était sèche.

Naturellement dans la pratique, l'imprimeur ou coloriste donnera la préférence à une méthode plutôt qu'à l'autre, selon le cas et les articles qu'il aura à produire.

L'application des colorants sulfurés est trop nouvelle pour pouvoir dire qu'elle est la méthode qui donnera en grand les meilleurs résultats.

Jusqu'ici, il faut le dire, les imprimeurs ne se sont pas montrés très favorables ni très disposés à adopter les colorants sulfurés pour l'impression directe, et en discutant la question avec plusieurs j'ai toujours entendu la même objection. En admettant que les noirs sulfurés soient les plus importants de la série, quel avantage y a-t-il à remplacer le noir d'aniline et le noir réduit, qui coûtent peu et rendent bien, par un noir sulfuré?

Et en effet, quel avantage un noir sulfuré peut-il offrir par lui-même pour l'impression directe?

Dans un article noir et blanc par exemple, il n'y a aucun avantage. Ce serait seulement dans quelques cas spéciaux que les noirs sulfurés pourraient offrir des avantages sérieux.

Par exemple, dans les procédés de rongeage du rouge turc par la méthode alcaline, un noir sulfuré offre un avantage important sur le noir d'aniline, parce qu'on peut l'employer par la même méthode alcaline que le rongeant blanc à la soude caustique. Et cet avantage serait d'autant plus grand que le noir peut être associé aussi, par la même méthode, aux bleus sulfurés.

Également avec les articles au tannin où le tissu est d'abord préparé à l'acide tannique et puis rongé à la soude caustique, pour être ensuite teint en couleurs basiques, on pourrait employer avec avantage des noirs, bleus, bruns et autres couleurs sulfurées qui s'imprimeraient en même temps que le rongeant blanc à la soude caustique. Alors on aurait du blanc, du noir, du bleu ou brun, etc., sur fond au tannin qui par teinture se teindrait en couleurs basiques brillantes. On pourrait aussi créer de nouveaux articles assez faciles et bon marché.

Il n'y a pas de doute qu'un certain nombre de chimiste-coloristes, se soient déjà rendu compte, comme moi, de la difficulté commerciale et industrielle que l'on rencontre, à introduire les couleurs sulfurées dans l'impression par les méthodes d'impression directe. Elles auraient, dans tous les cas, un champ très limité d'application.

Voici pourquoi nous croyons que la maison Cassella a très sagement agi en essayant de trouver, par d'autres voies, c'est-à-dire par la méthode des réserves et des rongeants, un champ plus étendu d'application et ce principe a été aussi suivi par d'autres maisons, comme par la Société d'industrie chimique de Bâle, qui vient d'introduire son noir pyrogène susceptible d'être rongé en blanc. Du reste, même les noirs immédiats se laissent ronger en blanc, mais pas d'une manière aussi parfaite que les bleus. Cependant on pourra toujours en tirer parti pour le rongeage en couleurs.

Qu'il soit possible de faire quelque chose d'utile et de sérieux, les communications de la maison Cassella nous le démontrent amplement et d'une manière spéciale pour les bleus.

Jusqu'ici il n'y a que l'indigo, soit artificiel, soit naturel, qui donne des nuances solides en impression, d'une manière pratique et régulière, mais l'introduction des bleus immédiats et produits semblables d'autres maisons aussi ouvre un nouvel horizon, en même temps qu'ils sont une concurrence très sérieuse pour l'indigo lui-même.

Que les bleus sulfurés rendent un jour des services importants dans l'impression directe du coton, nous n'en doutons pas, mais l'emploi principal sera avec les méthodes des rongeants et des réserves.

Les propriétés de ces colorants sont déjà connues, car on obtient des teintes solides à la lumière et au lavage et des nuances qui, non seulement ne teignent pas les blancs en savonnant ou lavant, mais résistent aux lavages et lessivages encore mieux que celles produites par l'indigo qui se dégrade beaucoup plus dans les mêmes conditions.

La méthode en question repose sur la teinture par le bleu immédiat C ou CR à la manière ordinaire et le rongeage ensuite de ce bleu par une couleur rongeant blanc préparée comme suit :

6000 gr. eau de gomme. } Dissoudre à chaud
3000 — chlorate de soude. } et ajouter à tiède.
2175 — d'acide tartrique, et après refroidissement
1275 — ferrocyanure de soude dissous dans
2550 — d'eau.

le ferrocyanure de soude pouvant être substitué par le sel d'ammonium.

Ce blanc s'imprime sur les pièces bleues qui sont ensuite séchées et vaporisées deux fois au Mather-Platt de la même manière que le seraient les pièces teintes en indigo.

On obtient un blanc assez bon, sinon aussi parfait que celui qu'on obtient avec l'indigo, mais assez beau pour être commercial et qui pourrait du reste être teinté ou azuré pour lui donner plus de beauté et de fraîcheur.

Cela va sans dire qu'on peut aussi obtenir des effets de rougeage colorés en ajoutant au rongeant blanc des couleurs à l'albumine ou couleurs directes comme pour le fond indigo.

Cette méthode qui, selon nous, mérite l'attention des chimiste-coloristes, n'a pas encore reçu l'application étendue qu'elle pourrait avoir s'il n'y avait pas eu la peur d'attaquer le tissu, inconvénient qui, du reste, a aussi lieu pour le fond indigo si on ne prend pas les précautions nécessaires.

La méthode par réserve promet aussi de fournir des résultats intéressants et inattendus et nous pensons que c'est une idée originale qu'ont eue les chimistes de la maison Cassella de l'appliquer.

Comme *Réserve* on imprime une pâte composée de :

450 gr. de solution de gomme 1 : 1.
250 — de pâte de blanc de zinc 1 : 1.
300 — de sulfite de zinc.

On imprime, sèche et foular de avec la couleur préparée comme suit :

Chauffer à 60° C. :

70 gr. Bleu immédiat direct R.
300 c.c. eau.
30 — bisulfite de soude 38° B., puis ajouter :
200 gr. dextrine.
190 — solution de gomme 2 : 1.
210 — soude caustique.

Après foulardage, on sèche, vaporise de 1/2 à 3/4 d'heure à 1/2 atmosphère, puis on lave, savonne, etc. Le blanc est bon et les dessins assez clairs.

On comprendra facilement qu'on peut avoir, outre les réserves blanches aussi des réserves colorées et que la méthode peut trouver des applications étendues avec le temps.

Quelques imprimeurs trouvent un inconvénient aux couleurs sulfurées : c'est que les nuances obtenues ne sont pas brillantes et la mode réclame pour le moment des couleurs vives et plutôt brillantes. Ceci est vrai, cependant il faut observer que d'abord le goût de la mode change, ensuite qu'il y a des colorants sulfurés qui sont plus brillants que les autres, et au besoin on leur donnera la préférence. Du reste pour les noirs j'en ai obtenu aussi intenses aussi beaux qu'avec le noir d'aniline, et pour les autres c'est question de choix ou plutôt de méthodes d'application, et en associant les couleurs sulfurées aux couleurs au tannin, on obtiendrait certainement des effets assez beaux et assez vifs pour contenter même les exigences de la mode.

Dans le temps on reprochait aussi aux couleurs directes : noirs, gris, verts, bruns, etc., de n'être pas assez vifs même pour la teinture et cependant quelle énorme application n'ont-elles pas eue ?

Pour les couleurs sulfurées nous en sommes encore aux commencements et il faudra encore quelque temps et quelques études avant qu'elles soient acceptées couramment dans l'impression.

Turin, juillet 1902.

ÉTUDES SUR LA PRODUCTION DES TEINTURES SUR COTON PAR FORMATION DIRECTE DES COLORANTS SUR LA FIBRE

Par M. Francis BELTZER, ingénieur-chimiste E. I. R.

GÉNÉRALITÉS.

Introduction.

L'évolution, les progrès constants et incessants qui s'accomplissent dans la fabrication des matières colorantes artificielles : l'extrême simplicité d'application de la plupart de ces nouveaux colorants (colorants substantifs et directs), ont en grande partie annihilé ce qu'on appelait autrefois *l'art de la teinture*.

Les méthodes de teinture, se répandent en effet, en même temps que l'apparition des nouveaux colorants ; et la vulgarisation de ces méthodes s'effectue par la publication constante des nombreuses circulaires, lancées par les diverses usines de matières colorantes.

Le teinturier n'a donc actuellement qu'à recueillir et collectionner ces publications ; et pour effectuer avec succès l'application du colorant sur la fibre, il n'a besoin que de suivre à la lettre les instructions formulées.

Il est cependant, quelquefois, obligé d'apporter quelques changements, inhérents à la mise en pratique de la méthode, sur de grandes quantités de matières premières à teindre ; cela nécessite souvent de sa part une initiative que ne saurait indiquer la publication ; mais cette initiative est souvent de second ordre au point de vue réussite de la teinture elle porte surtout sur l'économie et l'amélioration du prix de revient diminution de main-d'œuvre, diminution de matières premières *si possible*, rapidité d'exécution pour de grandes productions, etc.).

Très rarement elle porte sur l'amélioration de la *nuance* ou de *la solidité*. Telle la matière colorante se comporte aux divers agents dont elle doit subir

les atteintes, telle elle reste après son application sur la fibre.

Ces derniers points (relatifs à la solidité et à la nuance) sont cependant des plus importants ; malheureusement ils ne peuvent guère souffrir de modifications, et les colorants actuels sont surtout adoptés pour leur extrême facilité d'application.

La découverte de la série des matières colorantes dérivées des diamines et en général les colorants substantifs ou directs comme leur nom l'indique, ont surtout contribué à transformer l'ancien art de la teinture ; les méthodes anciennes, empiriques le plus souvent, ont cédé le pas aux méthodes actuelles, plus simples en général, et aussi plus scientifiques.

Inconvénients généraux. — Si la simplicité et la vulgarisation des nouvelles méthodes de teinture a beaucoup facilité l'extension de cette industrie jusqu'alors réservée à quelques spécialistes, on n'a guère pu modifier et améliorer la solidité des nuances obtenues. — Le choix seul des matières colorantes que l'on emploie, exécuté d'une façon judicieuse, peut, dans certains articles, donner satisfaction. Il suffit de connaître à quels agents ces articles seront soumis après teinture pour discerner quelle nature de colorant on doit appliquer.

Mais malgré ces conditions, le défaut général de beaucoup de ces teintures substantives (directes ou même copulées) *réside dans la facilité avec laquelle elles déteignent et tachent les fibres blanches, lorsqu'on les savonne à l'ébullition et conjointement pendant quelque temps.*

Les autres inconvénients particuliers, tels que destruction ou virage de la couleur sous l'influence de la lumière, des alcalis, des acides, des hypochlorites, etc., sont presque toujours inhérents à l'individu chimique constituant la matière colorante.

Jusqu'à présent, il est pratiquement impossible de remédier d'une façon absolue à ces défauts, sans s'exposer à des difficultés plus graves, telles que : destruction de la couleur, virage, impossibilité d'application pratique, etc.

Tel le colorant s'est fixé sur la fibre, tel il reste avec ses défauts et ses quelques qualités.

Principales causes des défauts des teintures substantives. — Le grand défaut général cité plus haut et relatif à ces teintures, provient en majeure partie de la *solubilité relative* de ces colorants. S'ils ont en outre la propriété générale de teindre les fibres directement, cette propriété est due également à cette cause.

Ces matières colorantes sont en effet, pour la plupart, des précipités colorés, dont les agrégats moléculaires sont infinitésimaux. Mis en suspension dans l'eau distillée ou légèrement alcaline, ils *se dissolvent en partie*, mais sont en tout cas sur leur limite de solubilité, c'est-à-dire très instables au point de vue de cette propriété.

Le refroidissement de la solution, l'addition légère d'un sel neutre, la présence d'un corps poreux, etc., trouble facilement l'équilibre de cette solution et une partie du colorant se dépose très lentement, mais dans un état de division extrême (pour ainsi dire moléculaire).

On peut d'ailleurs, en filtrant les solutions de ces divers colorants, recueillir sur les filtres (s'ils sont assez épais), la plus grande partie de la matière colorante *apparemment* en solution auparavant, mais *en réalité* plutôt en suspension, dans un état d'agrégat moléculaire tellement divisé, que l'observateur peut la prendre très facilement pour une dissolution. Ces colorants sont donc plutôt miscibles avec l'eau distillée légèrement alcaline, mais sans être *en réalité en dissolution*. Ils sont, pour ainsi dire, l'état limite intermédiaire existant entre un corps véritablement soluble et un corps insoluble ; en un mot c'est la limite de miscibilité.

En résumé :

Comme nous le disions plus haut cet état limite provient d'abord : 1° de l'extrême division de leurs agrégats moléculaires lorsqu'ils sont en suspension dans l'eau ; 2° de plus, dans cet état, leur densité est presque égale à celle de l'eau ; raison pour laquelle ils se déposent très lentement. Ce sont des propriétés physiques qui leur sont inhérentes, et leurs propriétés substantives ressortent surtout de ces propriétés physiques. Il en résulte que le mécanisme de la teinture substantive est du même ordre que le mécanisme de la teinture en noir d'aniline en bain plein. (Dans ce cas, le colorant existe à l'état moléculaire, en suspension dans le bain de teinture, et dans l'autre les molécules de colorant se forment au fur et à mesure de leur entraînement par les fibres poreuses cellulosiques à teindre.)

On peut déjà prévoir (l'expérience l'a d'ailleurs sanctionné) que les colorants substantifs les moins solubles, (ou plutôt dont les agrégats moléculaires sont plus lourds), donnent des teintures plus solides sous le rapport que nous citions plus haut (c'est-à-dire déteignent moins sur le blanc lorsqu'ils sont savonnés conjointement). Mais en revanche, ils se détachent plus facilement de la fibre par le frottement, et, par conséquent, leur peu de résistance sous ce rapport se rapproche plus de celle du noir d'aniline, dont l'insolubilité est complète.

Explication dans ce sens du mécanisme de la teinture substantive.

D'après ce qui précède, nous pouvons expliquer maintenant parfaitement, le mécanisme de la teinture dite *substantive*.

1° Les particules ou agrégats moléculaires très divisés, étant sur leur limite de solubilité, une certaine quantité de celles-ci sont en dissolution proprement dite, et l'autre partie simplement en suspension.

2° Lorsqu'on introduit les fibres de coton dans le bain de teinture ainsi préparé, ces fibres très poreuses se gonflent d'abord très fortement ; elles absorbent une grande partie du bain avec le colorant qu'il contient (partie en dissolution, partie en suspension) ; les particules de colorant pénètrent donc dans les parties poreuses les plus intimes des noyaux des fibres cellulosiques.

3° Par un phénomène particulier, analogue à celui de l'osmose et de la pression osmotique, où certaines substances amorphes, telles que l'oxyde de fer précipité ; la gélatine précipitée par l'acide stannique ; l'acide silicique ; et enfin comme c'est le cas ici la pellicule qui entoure le protoplasma des cellules organiques) sont capables de filtrer de véritables dissolutions, en absorbant le corps dissous et en laissant passer le solvant (exemple : absorption du sucre de la dissolution, à l'aide d'un vase poreux imprégné d'une couche adhérente de ferrocyanure

de cuivre). Les particules de matières colorantes en suspension ou en dissolution dans le bain sont absorbées de même par les parois et les pellicules cellulosiques des fibres de coton, et viennent adhérer fortement à ces parois.

1° Par ce fait, l'équilibre de la solution est rompu, et d'autres molécules prenant dans le liquide la place de celles absorbées, reforment à chaque instant l'homogénéité du bain de teinture. D'un autre côté, le mouvement continuel du lissage des fibres dans les bains de teinture contribue à maintenir celui-ci en agitation constante et à rendre l'homogénéité continuelle.

Seules, les molécules de colorant directement en contact avec les fibres sont absorbées par leurs noyaux gonflés et spongieux des fibres intimes; et ainsi de proche en proche. La solution s'étend de plus en plus au fur et à mesure de l'absorption des molécules de colorant par la fibre, jusqu'à un certain point, où la quantité de molécules absorbées est égale à celle qui se sépare; alors l'équilibre s'établit entre le pouvoir dissolvant du bain à ce moment, et l'adhérence des parois fibreuses. Par refroidissement du bain, on peut encore rompre l'équilibre; et une certaine quantité de molécules devenant insolubles, sont absorbées par les mêmes parois; enfin, on peut hâter vers la fin de l'opération cette absorption par l'addition d'une certaine quantité de sulfate de soude, ayant également pour but de précipiter les dernières molécules, ou de les rendre insolubles par cette seconde cause de rupture de l'équilibre de la solubilité.

La fibre absorbe ainsi plus facilement ces dernières particules, et l'épuisement du bain se complète ou est poussé au maximum; on dit alors que le bain est *tiré*.

Propriétés et défauts de ces teintures déduites des causes indiquées ci-dessus.

La finesse excessive des molécules absorbées par les fibres spongieuses du coton, fait que leur adhérence est parfaite et intime, et qu'il est difficile de les détacher par le frottement simple; aussi ces teintures sont-elles particulièrement solides au frottement; elles ne maculent pas les étoffes blanches dans ce cas; mais, en revanche, l'équilibre instable de leur solubilité fournit l'inconvénient général que nous citions plus haut.

Lorsqu'on fait bouillir dans une solution savonneuse une fibre teinte comme plus haut, conjointement avec une fibre blanche, l'excès de colorant absorbé par la fibre teinte se redissout dans le liquide solvant neuf. Celui-ci devient, vis-à-vis de la fibre blanche, un véritable bain de teinture; par le même mécanisme expliqué plus haut, les pellicules vierges cellulosiques sont particulièrement aptes à absorber à leur tour les molécules en contact direct avec elles, et, par conséquent, à se colorer. La fibre colorée sert donc de source génératrice pour la teinture de la fibre vierge et l'équilibre doit s'établir au bout d'un certain temps (pour un colorant substantif théorique et moyen, de façon à obtenir, sur les deux fibres en contact, une nuance égale en intensité. Comme parmi tous les colorants substantifs, d'aucuns sont plus ou moins solubles, leur substantivité est très variable de sorte que la résultante de l'intensité des teintes obtenues, n'est pas toujours la moyenne, mais elle a tendance à le devenir plus on s'approche du type idéal du colorant substantif.

Conditions à remplir, pour obtenir des teintures, ne présentant plus le défaut général des teintures substantives.

La principale de ces conditions, qui découle naturellement de celles citées plus haut, est l'obtention d'un colorant fixé sur la fibre, mais complètement *insoluble* dans les lessives alcaline et les eaux savonneuses bouillantes.

Les difficultés d'application d'un colorant insoluble sur la fibre, par voie de teinture et intimement fixé, ont surtout arrêté, jusqu'à présent les progrès dans cette voie directe.

On a alors cherché à contourner le problème et à rendre insoluble dans leurs solvants habituels, les colorants substantifs fixés déjà sur la fibre; c'est alors que les colorants directs se sont augmentés du groupe des colorants diazotables et copulables, changeant ainsi sur la fibre même la nature chimique du colorant. Mais le résultat obtenu a servi d'intermédiaire entre les colorants solubles et directs proprement dits, et les colorants complètement insolubles, de sorte que, les teintures obtenues avec les colorants substantifs diazotés et développés ou copulés ne sont pas absolument insolubles après copulation, et tachent encore les fibres blanches lorsqu'ils sont savonnés à l'ébullition avec elles.

L'idéal actuel de l'art de la teinture, serait d'obtenir la production directe des colorants artificiels insolubles sur la fibre, à l'aide des bases aminées, des phénols et des aminophénols, etc., employés dans la production de ces matières colorantes. — Cette méthode, non exempte de difficultés, outre qu'elle permettrait d'acquérir pour la teinture des connaissances approfondies sur la constitution générale des colorants, sur leurs propriétés, leur état d'agrégation moléculaire, etc., toutes causes d'où dépendent les propriétés de la teinture proprement dite, permettrait également d'apporter les perfectionnements et modifications exigés dans beaucoup de cas.

Donc, au lieu de s'attacher, par *la sulfonation*, à rendre les colorants artificiels solubles pour pouvoir plus facilement les fixer par voie de teinture sur la fibre, il faut autant que possible les produire ou les précipiter directement sur cette dernière, en faisant usage exclusivement de produits *non sulfonés* (les colorants ainsi obtenus étant insolubles comparativement aux précédents).

Dans ces conditions, on obtiendra donc des colorants insolubles, et cette insolubilité devra surtout se manifester pour les liquides de lavages, lessivages, savonnages, acides et hypochlorites, etc., que l'on emploie habituellement dans la pratique.

Exemples. — Les couleurs d'origine minérale, telles que : rouille à l'oxyde de fer; bistre à l'oxyde de manganèse; jaunes et oranges de chrome, etc., sont des exemples de teintures solides, par insolubilité et formation directe par précipitation du colorant sur la fibre.

Les couleurs d'origine organique, telles que l'indigo, le noir d'aniline, les cachous, etc., sont d'autres exemples de colorants insolubles obtenus par précipitation directe sur la fibre (dans ce cas par oxydation).

Enfin : les couleurs d'origine artificielle dont nous nous occuperons spécialement ci-dessous : 1° dérivées des colorants azoïques tels que les couleurs dérivées des bases : aniline, nitranilines, naphtylamines, amino, azo, phéno, nitrophénétidines, dianisidines,

benzidines, tolidines, etc. ; 2° dérivées des bases thiobenzéniques : telles que couleurs dérivées déhydrothiotoluidines, déhydrothioxylidines, etc., marquent une voie commencée dans ce sens, pour l'obtention de teintures plus solides.

Je ne veux pas, dans cette étude, passer en revue tous les cas particuliers de précipitation des colorants sur la fibre, lesquels doivent, pour la solidité de la teinture, non seulement être absolument insolubles, en même temps qu'adhérer très fortement à la fibre, mais encore, les précipités formés doivent résister aux divers agents de destruction, tels que la lumière, les acides, les alcalis, les hypochlorites, etc.

Je me bornerai simplement à étudier la possibilité d'obtenir des teintures fixes, par précipitation sur la fibre, à l'aide des méthodes générales, employées pour la préparation des colorants dits *substantifs*, et qui sont pour la plupart tous dérivés des composés azoïques.

Il faut en même temps, pour que l'adhérence sur la fibre soit très intime, que la nature moléculaire du colorant fixé intervienne ; de cette façon, la solidité au frottement est obtenue comme dans le cas des teintures substantives.

Parmi les bases concourant favorablement à l'obtention de colorants solides, il faut surtout citer : les dérivés nitrés de l'aniline, de la toluidine, de la xylidine, etc., les dérivés nitrés de la phénétidine, les dianisidines, les α et β-naphtylamines, les benzidines, tolidines, etc., les déhydrothiotoluidines, déhydrothioxylidines, etc. Parmi les phénols concourant favorablement à la production de colorants insolubles solides, il faut citer en premier lieu le β-naphtol ; puis viennent le β-naphtol carboxylé, le méthoxy-β-naphtalène, son dérivé carboxylé, etc. Ces phénols fonctionnent en grande partie à la façon des tannins, et leur affinité pour la fibre cellulosique est presque du même ordre ; aussi peut-on après mordançage du coton avec des solutions de ces naphtols, obtenir des précipités colorés très adhérents et de plus d'une insolubilité complète, surtout si on a employé des phénols et des bases azoïques non sulfonés.

Pratique de la teinture par formation directe des colorants sur la fibre.

Choix des bases. — Choix des développeurs. — Pour la stabilité pratique des colorants insolubles ainsi précipités, et la résistance aux divers agents, des teintures obtenues par ces méthodes, il est important de faire un choix judicieux parmi les bases et les développeurs à employer.

Au point de vue chimique, les bases aminées préférables dans ce cas, sont celles qui se laissent facilement diazoter, et dont les composés diazoïques ainsi obtenus, sont bien définis et assez stables à la température ordinaire.

Exemples. — Les monamines simples, renfermant un groupe nitré NO^2 en méta ou en para par rapport au groupe aminogène NH^2 sont dans ce cas ; les monamines formées de plusieurs noyaux benzéniques soudés sont également dans le même cas ; enfin les diamines formées de deux noyaux benzéniques parasymétriques dont les aminogènes sont en para par rapport à la soudure des noyaux, sont facilement diazotables et d'une stabilité suffisante ; ces mêmes bases orthoalcoylées par rapport aux aminogènes, donnent également des dérivés stables, etc.

Parmi les développeurs dont les fonctions chimiques confèrent la stabilité aux colorants qu'ils engendrent, il faut surtout citer les oxynaphtalènes simples ou substitués, mais la position des groupes oxydryles, simples ou substitués également doit surtout être en ortho.

De plus, les dérivés du β-naphtol seront toujours plus solides que ceux de l'α-naphtol.

Un groupe alcoyle remplaçant l'oxydryle du β-naptol, confère une plus grande solidité aux alcalis et au savonnage, le groupe étant moins facilement saponifiable, etc.

Je n'entrerai pas ici dans toutes les considérations théoriques plaidant en faveur de telle ou telle fonction chimique, conférant la solidité du colorant obtenu pour tel ou tel agent de destruction ou de virage ; ces considérations ont surtout leur place dans un traité de chimie des matières colorantes artificielles, et je ne puis mieux faire dans ce cas que de renvoyer le lecteur à l'excellent Traité de M. Léon Lefèvre, où il trouvera très détaillées les diverses questions y relatives.

Pour l'industriel et le teinturier qui procède surtout de l'expérience, quelques notions fondamentales suffisent, et il peut, par des essais successifs, varier considérablement : 1° les méthodes de teinture et 2° les nuances obtenues, jusqu'à l'infini. Par ces procédés et avec les diverses bases et phénols à employer, il peut se créer une gamme complète et nouvelle de couleurs insolubles répondant aux propriétés citées plus haut.

Méthodes d'application.

On peut employer diverses méthodes pour la précipitation directe des colorants sur la fibre.

1° La principale consiste surtout à imprégner la fibre du naphtolate de sodium approprié, sécher puis passer en solution diazoïque obtenue avec la base choisie.

D'autres consistent :

2° A imprégner directement la fibre de la solution diazoïque de la base, puis après essorage passer directement dans la solution du naphtolate alcalin choisi.

3° On imprègne les fibres avec une solution contenant un mélange de nitrosamine obtenu en neutralisant par la soude le sel diazoïque obtenu avec la base et du naphtolate de sodium choisi ; on sèche et on développe la nuance par vaporisage ou passage en acide.

4° Enfin un autre procédé consiste à imprégner les fibres d'un mélange de diazo ou tétrazo sulfite alcalin et de naphtolate alcalin ; on sèche dans l'obscurité et on développe la nuance à la lumière.

Il est évident que l'on peut, à l'aide des propriétés des diazoïques, utiliser une foule de procédés dérivés pour l'application des colorants engendrés directement ; nous ne citerons simplement dans la suite que ceux qui jusqu'à présent sont entrés dans le domaine de la pratique et peuvent donner des résultats absolument industriels.

1° Par imprégnation préalable de la fibre avec une solution de β-naphtolate de sodium.

Préparation de la liqueur du β-naphtol. — Données pratiques pour coton ordinaire) :

1° Dissoudre d'une part :

30 grammes de β-naphtol (ou naphtol R, si on veut des nuances tirant plus sur le violet).

Naphtol R, mélange de β-naphtol et β-naphtol

carboxylé **2, 3** dans 45 c. c. de lessive de soude caustique à 36° B (30 % NaoH ; $d = 1{,}3324$) étendue de 100 c. c. d'eau bouillante distillée.

2° Dissoudre d'autre part :

18 grammes d'émétique (tartrate double d'antimonyle et de potassium) dans 200 c. c. d'eau bouillante, ajouter 10 c. c. de glycérine blonde et 10 c. c. de lessive caustique à 36° B.

(Il ne doit pas se former de précipité d'oxyde d'antimoine, celui-ci étant empêché par la présence de la glycérine.)

La présence de cette solution dans la liqueur de β-naphtol, empêche l'oxydation de ce dernier à l'air, par séchage et le noircissement des fibres ainsi imprégnées. Le β-naphtolate d'antimoine formé agit ici à la façon du tannate d'antimoine; il forme un sel métallique moins oxydable que l'acide employé seul. Le sel d'étain agirait de la même façon, et en général les sels dont les naphtolates et les tannates formés par double décomposition sont incolores.

3° Dissoudre d'autre part :

30 c. c. de sulforicinate d'ammoniaque dans 200 c. c. d'eau distillée froide neutraliser et éclaircir la solution qui doit être bien limpide, par un peu d'ammoniaque).

Le sulforicinate d'ammoniaque préparé, devra être sulfoné entièrement ; c'est-à-dire que les solutions aqueuses ne devront pas être laiteuses, mais bien limpides, ceci pour la plus grande solidité au frottement avec des nuances obtenues.

On préparera le sulforicinate de la façon suivante :

Pour 200 k. d'huile de ricin, verser doucement en mince filet et en agitant constamment, 80 k. d'acide sulfurique à 66°B., en évitant tout échauffement ; après 24 heures, laver l'acide sulforicinique avec une solution froide de 15 k. de sel marin dans 500 litres d'eau, en trois fois successivement, jusqu'à ce que les eaux de lavage s'écoulant ne soient plus acides au papier de tournesol ; les eaux complètement éliminées par soutirage, on ajoute, dans l'huile sulfonée restant, 10 litres d'ammoniaque à 22°B. ; le sulforicinate d'ammoniaque ainsi formé, doit se dissoudre alors avec limpidité.

Cette solution ajoutée à la liqueur de β-naphtol, a pour but d'abord de faciliter l'immersion du coton sec dans le bain ; ensuite par séchage, il facilite l'adhérence du β-naphtolate de sodium à la fibre.

4° Enfin, dissoudre d'autre part :

5 gr. de gomme adragante dans 100 à 200 cc. d'eau distillée bouillante.

Cette solution a pour but d'entourer la fibre de coton d'une gaine de matière gommeuse et d'apprêt souple qui facilite l'adhérence à la fibre de la matière colorante précipitée ; en outre celle-ci est plus solide après séchage au frottement à sec, et dégorge moins sur les blancs. L'unisson de la nuance est plus parfait et l'aspect plus brillant.

Ces quatre solutions ainsi formées et bien limpides, on les mélange ensemble et on parfait au volume de 1000 c. c., avec de l'eau distillée. Le bain ainsi préparé doit être bien limpide, on laisserait déposer dans le cas contraire ; il doit en outre se conserver assez longtemps sans noircir, et lorsqu'il est fraîchement préparé, il doit être incolore.

Observations à suivre pour l'imprégnation des cotons et le séchage sur β-naphtol.

Les cotons filés ou tissus devront être débouillis à fond à la lessive caustique, puis lavés et séchés ; il faut avoir soin de ne pas les passer en acide avant l'imprégnation ; au contraire, les fibres devront plutôt avoir une réaction légèrement alcaline qu'acide ; car dans ce cas, le β-naphtol se précipiterait de sa solution sur les parties de fibres acides, et n'aurait aucune adhérence ; lors du passage en liqueur diazoïque, la matière colorante formée se détacherait facilement, et ce seraient autant de parties maigres et même incolores, la nuance paraîtrait tachetée. C'est le grand inconvénient de la fabrication de ces nuances, et je le signale de suite, car plusieurs causes que nous verrons dans la suite au fur et à mesure des opérations, contribuent à ces accidents.

Donc : premier point ; avoir soin que les cotons ne reçoivent pas de taches d'acide avant leur passage en liqueur de naphtol.

Les cotons peuvent être blanchis avant leur passage et imprégnation en naphtol, les nuances obtenues seront d'autant plus vives et plus brillantes ; mais, pour les mêmes raisons citées plus haut, il faut avoir soin de les passer en eau ammoniacale après blanchiment, et avant leur séchage, de façon que les fibres ne présentent pas la réaction acide.

Dans le cas où les cotons seraient passés directement après débouillage, sans séchage préalable ; en employant la méthode du terrinage ou la machine à mordancer appropriée pour la circonstance, il faudrait monter le bain d'avance avec la liqueur de naphtol préparée comme ci-dessus, puis à chaque kilo de coton passé et imprégné, nourrir le bain avec 1/2 litre de liqueur de naphtol préparée avec une concentration double de celle ci-dessus, dans ces conditions, l'intensité de la nuance sera bien égale sur la mise entière, mais il faudra naturellement, si on évite un séchage, que l'essorage après le débouillage soit parfait et poussé à fond.

Quoi qu'il en soit, les fibres parfaitement abreuvées, soit par passages en terrines, par la machine à mordancer ou par les machines et appareils d'imprégnation par le vide, etc., etc., sont essorées à fond, et étendues avec précaution, sur les perches de sécheresses mécaniques ou autres.

Il faut toujours avoir soin dans ces opérations, d'éviter les taches d'acide comme nous l'avons vu plus haut, et veiller à ce que les appareils et les manutentions soient bien imprégnées de solution de naphtol pour éviter les taches maigres dont nous parlions.

La sécherie devra être bien ventilée évitant les vapeurs acides pendant le séchage, ou de sécher en même temps des cotons susceptibles de dégager du chlore ou des vapeurs d'acide acétique ou autres, etc.

La rapidité du séchage est une des conditions pour la bonne réussite de ces nuances ; plus les cotons sont séchés vivement sur le bain de β-naphtol, moins ils sont susceptibles de noircir et par conséquent les nuances obtenues seront plus vives et plus unies. Un séchage mécanique sera donc préférable dans ce cas.

Le degré de séchage sera également un appoint favorable pour la solidité de la nuance ; mieux les cotons seront séchés sur le β-naphtol, sans toutefois augmenter la température de 70° C qui serait un

autre inconvénient, plus les nuances seront solides au frottement et résistantes aux lavages et savonnages.

Un excès de température comme nous le citions plus haut, aurait l'inconvénient de volatiliser une partie du naphtol, et les taches blanches reparaîtraient ou encore le noircissement par oxydation du naphtol serait un second inconvénient.

Si l'opérateur a soin de bien suivre ces indications [imprégnation rapide des fibres présentant une réaction plutôt alcaline; essorage rapide, étendage rapide, séchage rapide et poussé à fond (à basse température 70°C maximum), enfin manutention soignée évitant les taches d'acide] la réussite de ce genre de teinture est certaine; il faut surtout du soin et de la rapidité dans les opérations d'imprégnation et de séchage sur β-naphtol et éviter d'opérer dans des appareils contenant du cuivre, la présence de ce métal, pour certaines nuances dont nous parlerons ultérieurement, est plutôt nuisible. Les diazoïques se décomposent à son contact, et on obtiendrait encore des taches analogues à celles que produiraient les acides.

Les cotons bien secs, sortant du séchoir, sont recueillis avec soin et empilés dans une salle spéciale, à l'abri de l'humidité, des taches d'acide et d'eau, et aussi à l'abri de la lumière, dans le cas où ils devraient rester quelques jours sans être développés; dans ces conditions on évitera encore le noircissement du β-naphtol.

Les proportions citées ci-dessus pour la préparation des bains de β-naphtol, peuvent naturellement être variés, suivant l'intensité, la solidité ou la prise des nuances à obtenir, j'ai simplement cité une bonne moyenne comme proportion, pour une nuance brillante. Dans chaque cas particulier d'ailleurs, j'indiquerai les proportions les plus favorables à employer en β-naphtol et base aminée pour une intensité de nuance courante.

Ces proportions s'entendent également dans le cas de *coton fils non mercerisés*.

Pour des *cotons mercerisés fils*, la composition la plus favorable pour le bain de β-naphtol ou naphtol R, est la suivante :

Pour un litre de bain :

1° β-naphtol ou naphtol R.....	20 gr.
Lessive de soude caustique à 36° B....	30 c c.
2° Emétique.....	10 gr.
Glycérine.....	10 c.c.
Lessive de soude caustique à 36° B....	10 —
3° Sulforicinate d'ammoniaque.....	30 c.c.
4° Gomme adragante.....	5 gr.

Mélanger les 4 solutions précédentes et faire 1000 c. c.

Pour l'imprégnation, on procède de la même façon qu'il est indiqué ci-dessus, soit pour le coton sec ou le coton essoré.

La composition ci-dessus est donnée pour le coton sec.

Nous allons étudier successivement les principales nuances ayant un intérêt pratique en teinture, et obtenues par cette méthode, avec les diazoïques des diverses bases aminées, copulées au β-naphtol imprégné sur la fibre.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Vert solide aux alcalis B et G (*Bayer*).

(Échantillons n°s 53 et 54.)

Comme l'indique leur nom, ces deux colorants pour laine sont recommandés pour leur bonne résistance aux alcalis. Ils ont de plus la propriété de résister suffisamment aux sels de chrome pour pouvoir être traités après teinture, par le bichromate, ou teindre la laine mordancée au chrome, ou enfin servir à nuancer les couleurs se fixant sur ce mordant. La résistance au foulon est modérée, ainsi que celle à la lumière.

Le vert solide aux alcalis ne teint pas le coton, mais il peut servir à l'impression de la laine — en pièce ou en vigoureux — et à celle de la soie. On peut réserver en blanc seulement à la poudre de zinc; combinée au sel d'étain, ces colorants conviennent à l'obtention d'un enlevage coloré sur laine teinte en couleur se laissant réserver au sel d'étain.

Les échantillons n°s 53 et 54 ont été teints avec 3 % des marques B et G du vert solide aux alcalis; la marque G est plus jaunâtre que la marque B. Le bain renfermait 10 % de sulfate de soude et 5 % ac. sulfurique.

Bleu immédiat direct B (*Cassella et Manuf. lyon.*)

(Échantillons n°s 55 et 56.)

La synthèse de l'indigo ne doit pas faire oublier les concurrents sérieux qu'il rencontre dans les bleus sulfurés. Certes, jusqu'ici, certaines difficultés de teinture, un rendement faible par rapport au prix de vente, ont nui à l'extension de ces bleus, dont on connaît la solidité et les qualités.

Avec la nouvelle marque présentée par la maison Cassella, un nouveau progrès semble réalisé dans la teinture des bleus; par contre, la vivacité de la nuance du nouveau produit, n'est pas aussi belle que celle des bleus déjà connus, C et CR (*R. G. M. C.*, 1901, t. **5**, p. 304). Quoi qu'il en soit, voici comment on teint avec le bleu immédiat direct B:

Écheveaux. — Le bain est préparé dans un récipient en bois ou en fer, à l'exclusion du cuivre, avec :

Colorant.....	6 à 16 %
Carbonate de soude sec.....	2 —
Sulfure de sodium.....	8 à 20 —
Huile pour rouge.....	2 —
Sel marin.....	6 à 16 —

Dans le bain bouillant on introduit le coton débouilli à fond, on l'y maintient 3/4 à 1 heure en lissant tous les cinq minutes. En sortant du bain, on presse fortement le coton entre des rouleaux et on le rince à plusieurs fois.

Pour aviver la nuance, ou on savonne à chaud, ou on traite, également à chaud, avec 1,5 % bichromaté, 1,5 sulfate de cuivre et 3 % ac. acétique.

Les bains ne s'épuisant pas, on peut les remonter avec 4 à 10 % de colorant, et la proportion voulue des autres ingrédients.

Tissus. — Les jiggers avec rouleaux presseurs sont les appareils convenant le mieux à cette teinture.

Le bain primitif est garni avec les quantités suivantes par litre d'eau :

Colorant	2 à 6 gr.
Carbonate de soude sec	2 à 3 —
Sulfure	3 à 9 —
Huile pour rouge	0,5 à 1 c.c.
Sel marin	2 à 10 gr.

A ce bain on ajoute :

Colorant	3 à 12 %	du poids du coton.
Sulfure de sodium	3 à 12 —	

Il est bon d'ajouter le colorant en deux fois; la seconde après un premier passage du tissu. La teinture commence à l'ébullition que l'on continue 3/4 à 1 heure. On exprime fortement et rince.

Les bains sont ensuite regarnis selon le poids de la marchandise à teindre.

Avec les tissus toiles on n'emploie pas de sel marin, mais on augmente le sulfure et l'huile pure rouge.

Pour la teinture en appareil mécanique, il existe une marque *extra concent.*, d'une richesse double de la marque ordinaire. Le bain contient, par litre :

Carb. de soude cal.	3 gr.
Sulfure de sodium	6 à 14 gr.
Sulfate de soude	5 à 10 —
Et bleu extra concentré.	3 à 7 % du poids du coton.

Le sulfate de soude ne doit être ajouté qu'après un quart d'heure de teinture.

Toutes les teintures obtenues avec le bleu immédiat direct B, peuvent être remontées avec un colorant basique qui se fixe fortement. On passe à froid dans ce colorant additionné de 5 % ac. acétique, et termine en chauffant à 50° C; le colorant étant versé dans le bain en deux fois.

Également le bleu immédiat direct B peut être remonté avec des bains d'indigo assez faibles.

Rouge métanile 3B extra (*Bayer*).

(Échantillon n° 57.)

Les propriétés et la nuance de ce rouge sont analogues à celles des crocéines. Il teint la laine, la soie, le jute, le cuir et le papier. Il est même recommandé spécialement pour la teinture de ce dernier à cause de son affinité très grande pour la pâte à papier, qui fait que des bains renfermant jusqu'à 4 et 5 % de colorant arrivent à s'épuiser presque complètement. La teinture doit s'effectuer sans aucune addition, et ce n'est qu'une fois terminé qu'on ajoutera, s'il est nécessaire, les divers ingrédients : charge, alun, savon de résine, etc. La dissolution du colorant demande une grande quantité d'eau bouillante et il est utile de passer la solution au tamis pour l'ajouter à la pâte.

Sur laine, le rouge métanile égalise assez bien pour être employé en combinaison dans la teinture de nuances mode bon marché.

Le rouge métanile ne teignant pas le coton permet d'obtenir des effets blancs avec les tissus soie-coton; au besoin on chlore légèrement après teinture.

Brun naphtamine V (*Kalle*).

(Échantillon n° 58.)

Nouvelle marque faisant suite à celles déjà connues. On teint au bouillon avec addition de 30 % sel marin. Après 1/2 heure, on laisse refroidir dans le bain et rince.

Noir diphényle I (*Meister, Lucius*).

(Échantillon n° 59.)

Ce noir est obtenu par l'oxydation sur la fibre de la *p*-amino-*p*-oxydiphénylamine (B. F. 313035, *R. G. M. C.*, 1902, t. 6, p. 5). L'avantage du nouveau noir est d'être absolument inverdissable et de ne pas altérer la fibre.

Formule :

600 gr. épaississant I.
30 — chlorate de soude dissous.
50 c.c. eau.
15 — chlorure d'aluminium 30° B.
30 gr. base pour noir dissous dans
120 c.c. ac. acétique.
30 gr. sulfure de cuivre pâte délayé dans
125 c.c. d'eau.

Sulfure de cuivre (pâte).

3 750 gr. sulfate de cuivre.
25 000 — d'eau.
3900 gr. sulfure de sodium.
10000 — d'eau.

On verse simultanément les deux solutions dans 20 litres d'eau, filtre, lave et exprime jusqu'à un rendement de 5 k. 400 pâte.

Épaississant I.

240 gr. amidon.
520 c.c. eau.
200 — ac. acétique 8° B.
} Faire bouillir un quart d'heure et ajouter à froid :
30 gr. acétine.
30 — glycérine.
1 — sulfocyanure de K. (pour la racle).
10 c.c. eau.

La couleur est imprimée sur tissu blanchi, on sèche fortement et vaporise 1 à 3 minutes au Mather-Platt. On malte 1/4 d'heure à 50° C. et savonne 5 minutes à 60° C.

Le nouveau noir est solide au savon, aux alcalins, aux acides, à la lumière. Sa résistance au chlore est inférieure à celle du noir d'aniline.

NOIR ZAMBÈZE V (*Act. Gesell.*)

(Échantillon n° 60.)

Nouvelle marque de noir diazotable, un coton qui développé à la toluylène diamine fournit un noir à reflets violacés, comparable comme solidité au noir zambèze D déjà connu. En teinture directe, la nuance des noirs V est plus verdâtre que celle du noir D.

Mode d'emploi identique : Par exemple, prendre avec 6 % de noir, un bain renfermant 3 % sulfate de soude et 1 % soude calcinée, rincer et diazoter à froid dans un bain renfermant, pour 50 k. de coton, 1500 gr. nitrite de soude, 6000 gr. acide chlorhydrique à 20° B. Encore rincer et développer dans un bain froid monté, pour 50 k. de colon, avec 370 gr. base toluylène diamine, 1500 gr. soude calcinée. Rincer, savonner et sécher.

JAUNE SUR MORDANT 3R (*Badische*).

Nouvelle marque à ajouter à celles déjà existantes : G, GR et R. La teinture s'effectue, soit sur laine chromée, soit en chromant après teinture, ce dernier procédé est préférable et donne des nuances résistant mieux au foulon.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 18 juin 1902.*

Présidence de M. Em. Nœlting.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. Nœlting, Jos. Dépierre, Paul Dosne, Robert Hœffely, Ern. Keller, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Aug. Romann, Fel. Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss, Eug. Wild, Ferd. Oswald : total : 13 membres.

M. Nœlting fait part de la mort de M. Oscar Scheurer en ces termes :

« Le comité de chimie, si cruellement éprouvé depuis quelques années par la mort de nombre de ses membres, vient de subir une nouvelle perte dans des circonstances particulièrement douloureuses. Le samedi, 6 juin, nous étions tout à la joie, nous fêtions le vingt-cinquième anniversaire de la nomination de M. Albert Scheurer aux fonctions de secrétaire, au milieu d'un concours de nombreux collègues et amis. Le soir même de cette solennité, M. Oscar Scheurer était frappé d'une mort foudroyante. Le comité tient à exprimer sa profonde sympathie à la famille, si inopinément et si cruellement atteinte, en particulier à son fils, M. Ferdinand Scheurer, et à notre cher et estimé secrétaire.

« Le souvenir d'Oscar Scheurer ne s'effacera jamais de la mémoire des membres du comité. Comme son regretté frère, M. Auguste Scheurer-Kestner, dont la perte n'est pas oubliée, il n'y comptait que des amitiés et des admirations, qui allaient à lui autant pour sa science et son talent que pour la loyauté et l'aménité de son caractère.

« Permettez-moi, Messieurs, de rappeler, en quelques mots, la carrière de notre collègue et de noter les principaux progrès que lui doit l'industrie de l'indienne.

« Oscar Scheurer naquit à Mulhouse le 23 avril 1834. Après avoir reçu l'enseignement secondaire à Mulhouse, à Thann et au gymnase protestant de Strasbourg, il se voua à l'étude de la chimie au laboratoire de l'École centrale de Paris, sous la direction du professeur Jaquelin. En 1853, il entra dans la fabrique d'impression de son père, M. Scheurer-Rott, d'abord comme chimiste, puis comme associé. Après la transformation de la maison en société, il y exerça les fonctions de gérant jusqu'en 1893, et plus tard fut nommé président du conseil de surveillance. En 1893, il fonda à Belfort, avec ses fils, Jean et Ferdinand, une fabrique de gommes artificielles.

« Voici le relevé des travaux que nous devons à notre regretté collègue :

« En octobre 1865, il réussit à préparer, au moyen de l'alizarine verte de Schaalf et Lauth, obtenue d'après le procédé Emile Kopp, et qui ne pouvait servir qu'en teinture, un extrait applicable directement à l'impression. Cet extrait, additionné de mordants d'alumine, de chaux et d'huile chlorée, donnait par vaporisage, des rouges, des roses, des violets et des noirs d'une grande beauté.

« A l'exposition de 1867, la maison Scheurer-Rott présenta une immense variété d'articles rouleaux obtenus par l'emploi de ces préparations fixées solidement sur tissu non préparé par simple vaporisage. Ce grand progrès attira l'attention de tous les connaisseurs et valut à la maison une médaille d'or (*Moniteur scientifique Quesneville*, 1868, p. 780-793).

« En 1867, Oscar Scheurer publia un moyen ingénieux de régénérer la matière colorante, qui, n'étant pas combinée à l'étoffe dans l'application directe de la garance, se perdait au lavage (*Bull.* XXXVIII, p. 930).

« En 1877, il décrivit un procédé d'enlevage du bleu d'indigo par impression de minium et passage en acide chlorhydrique (*Bull.* XLVIII, p. 110).

« C'est à Oscar Scheurer encore qu'on doit le procédé de cuisson du savon d'oléine sous pression, qui est usité maintenant dans beaucoup de fabriques d'impression (*Bull.* LII, p. 132).

« Les mordants de fer et ceux de fer et d'alumine mixtes ne se fixent bien sur les fibres que si on les additionne de petites quantités d'acide arsénieux. « Or, l'emploi de ce corps a été interdit dans divers pays. Cette mesure frappait, dans le cas particulier un composé dans lequel l'élément vénéneux était rendu inoffensif par l'énergie même de sa combinaison, et mettait l'imprimeur dans un grand embarras. Scheurer trouva dans l'acide phosphoreux un substitut parfait de l'acide arsénieux (Bull. LVII, p. 432).

« Nous lui devons encore quelques rapports (*Bull.* LXIII, p. 363 et LXIX, p. 302), et quelques petites notes insérées dans les procès-verbaux du comité de chimie, une, entre autres, sur la préparation des tissus destinés à être imprimés en couleurs alizarine au moyen d'huile chlorée (*Bull.* L, Comités, p. 53).

« N'oublions pas, enfin, qu'il était l'inventeur de la pompe à circulation appliquée, dès 1862, aux chaudières de blanchiment sous pression (*Bull.* XXXVIII, Comités, p. 489). »

La séance est levée en signe de deuil.

REVUE DES JOURNAUX

COTON (Nature hygroscopique du), par **J. H LESTER** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, p. 383).

A la suite d'essais pour déterminer la quantité d'apprêts dans les tissus de coton, l'auteur a essayé si le coton pur contenait des substances que l'on pourrait compter comme de l'apprêt. En traitant le coton pur par de l'eau distillée bouillante et évaporant à sec, il a obtenu avec de nombreux échantillons de 1 1/2 à 2 % de substance extractible.

Schunck avait déjà indiqué dans le coton la présence d'une substance soluble dans l'eau qu'il nomma « cire du coton », sans se prononcer si elle existait naturellement ou se formait par l'action prolongée des alcalis.

L'*extrait aqueux* est sans doute de nature complexe et sa quantité dépend de l'état de division de la fibre; le même filé donnant 1,73 %, donne, quand on l'a coupé en morceaux d'environ un demi-centimètre, 2,11 % d'extrait. Le tableau ci-joint indique les propriétés hygroscopiques remarquables de l'extrait et du coton extrait. Le coton employé est d'origine inconnue et les essais ont porté sur le coton tissé.

I Date.	II Échantillon original.	III Échantillon extrait.	IV Échantil'on séché = 100	V Extrait = 100.	VI Extrait % de filés.	VII Extrait plus filé extrait.	VIII H_2O % d'échantill. original.	IX H_2O % d'échantill. séché.	X H_2O % d'extrait.
	100	100	100	100	1,73	100			
17 janvier, 2 h. 30.....	100,57	95,01	104,62	106,14	1,85	96,86	8,14	4,42	6,05
17 — 5 h.....	100,56	95,11	105,83	111,27	1,93	97,04	8,13	5,51	10,13
18 — 9 h. 30.....	100,24	95,12	106,64	126,81	2,20	97,32	7,85	6,23	21,14
25 — 10 h.....	100,85	95,89	107,77	141,88	2,46	98,35	8,39	7,22	29,53
28 — 10 h.....	99,93	95,27	107,02	126,90	2,20	97,47	7,55	7,49	21,21
31 — 10 h.....	99,50	95,00	106,80	119,67	2,08	97,08	7,15	6,38	16,67
1er février, 10 h.....	99,26	94,82	106,64	116,80	2,05	96,07	6,93	6,23	15,22

On voit d'après ce tableau que l'absorption de l'humidité par le coton n'est pas exclusivement due à la cellulose, et bien que l'extrait aqueux ne s'élève qu'à 2 %, les matières qui le composent contribuent largement à la nature hygroscopique du coton, tandis que le coton n'absorbe qu'environ 8 % d'eau, l'extrait absorbe jusqu'à 29,53 % d'humidité (col. IX et X).

R. L.

SOUDE CAUSTIQUE ET CHLORURE DE CHAUX (Fabrication électrolytique de) à Sault-Sainte-Marie, Ontario, par **B. E. F. RHODIN** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, 449-451).

A Sault-Sainte-Marie, la rivière a une chute de 19 mètres, on l'utilise comme puissance motrice pour de nombreuses industries parmi lesquelles la fabrication électrolytique de la soude caustique et du chlorure de chaux. On emploie comme cellule un récipient circulaire de forme spéciale avec cathode de mercure placé dans une cuve en fonte de 1 m. 50 de diamètre et anodes de charbon encastrées dans un disque en terre cuite. La cellule est remplie de solution de sel, et l'espace annulaire de la cuve en fonte d'eau; les anodes de carbone sont reliées par une garniture métallique au pôle positif d'une dynamo, la cuve en fer au pôle négatif. Le mercure se charge de sodium dans la cellule qui est rotative et la force centrifuge le chasse vers l'extérieur le long de canaux radiants de la cuve en fonte et l'amalgame se décompose au contact de l'eau en donnant de la soude caustique; le chlore passe par un tube en terre qui sert d'axe et supporte la cellule rotative.

La densité du courant est très élevée et la différence de potentiel de 5 volts; la puissance coûte 1 fr. 50 par k. de produit fabriqué. Le courant est de 800-1000 ampères par cellule.

L'usine de la *Canadian Electro-Chemicalko* a une installation qui produit 660 kilowatts fournis par 3 dynamos, elles fournissent le courant à 120 cellules. Pendant la première année où une partie seulement de l'usine a marché, on a produit journellement 4 400 k. de chlorure de chaux et 2 tonnes de soude caustique.

La solubilité du mercure dans la soude caustique produite est de 1 dans 27 500, l'électrolyte à cause du chlore dissout 0,0005 p. % de sa teneur en sel, et comme on renouvelle l'électrolyte tous les 4-6 semaines, la perte pendant cette période est d'environ 10 k. de mercure.

La production journalière des 120 cellules avec un courant de 1 000 ampères, une différence de 5 volts et une efficacité de 90 % serait de 9 tonnes 250 k. de chlorure de chaux (37-38 % c. c.) et de 4 tonnes 300 k. de soude caustique (74-76 % oxyde de soude). Cette production de chlorure suffirait à toute et celle à la soude caustique à une grande partie de la consommation du Canada.

R. L.

INDIGO (Eaux résiduelles de la teinture de l'), par MAC-LEAN, WILSON et HALLIWELL. (*J. Soc. Dyers et Col.*, 1902, p. 119-126).

La récupération de l'indigo des eaux de teinture est opérée avec un profit considérable par plusieurs maisons du Lancashire et aussi une ou deux teintureries de laine.

Mais il est probable que sur les 2 millions de francs de l'indigo consommé par le *Yorkshire Indigo Syndicate*, 10 à 12 % sont perdus.

Dans la littérature on trouve les expériences de Binz et Rung (*Zeitsch. angew. Chemie*, *1898*) qui ont estimé la quantité d'indigo absorbée par le coton (87, 89 %) et celle qui est enlevée par les lavages et acidages (11, 24 %) pour des cuves à l'hydrosulfite.

Des expériences ont été faites dans le but de déterminer les quantités d'indigo dans les différentes eaux de lavage et si la récupération était pratique; elles ont été faites sur des pièces teintes dans une cuve au pastel. Après la teinture les pièces sont lavées, trois à la fois, dans un courant d'eau, 20 minutes; on ajoute de la terre à foulon et de l'ammo-

niaque et manœuvre la marchandise dans le mélange environ une demi-heure ; on lave de nouveau dans l'eau courante 15 minutes, puis répète l'addition de terre à foulon, etc. ; les pièces sont acidées et lavées 15 minutes. Et on répète ce traitement 3 ou 4 fois jusqu'à ce que l'indigo n'est plus enlevé. Pendant les lavages on a pris des échantillons pour y doser l'indigo.

La quantité d'indigo varie beaucoup avec le genre de la marchandise ; après 4 minutes de lavage 100 000 parties d'eau renfermaient selon les cas 9,12 à 16,0 d'indigo ; cette quantité tombait à 2,76 — 1,16 après dix minutes et 20 minutes de lavage et à 0,62 après le dégraissage dans l'eau ammoniacale et la terre à foulon ; et en définitive pour 92 parties d'indigo fixé sur le tissu, il passe 8 parties dans les eaux de lavage.

Souvent aussi une perte considérable d'indigo résulte de la décharge des cuves épuisées.

Dans un cas toutes les eaux de lavages, de savonnage, etc., ont été recueillies dans un réservoir, et après 10 heures et demie décantée et filtrée. Pour environ 700 k. de marchandise le volume de liquide était de 92 000 lit. et environ 90 % de l'indigo enlevé par lavage a été trouvé dans le dépôt et les filtres. La terre à foulon, etc., agissent un peu comme précipitants et diluent l'indigo ; la boue obtenue renfermait seulement 1,37 % d'indigo sur la matière totale sèche. Mais il est possible d'obtenir une plus grande proportion d'indigo en traitant les eaux de lavages séparément.

Comme agent précipitant, les meilleurs résultats ont été obtenus avec une solution saturée de chlorure d'aluminium additionnée de carbonate de sodium pour former un précipité.

Dans un autre cas, les eaux de lavages de la teinture de pièces de coton, sont déposées dans un réservoir, l'eau déversée par un flotteur ; la boue recueillie et débarrassée du zinc et des autres impuretés contenait 25 % d'indigo et servait à monter de nouvelles cuves.

Pour *analyser* les eaux de lavages, on opère sur 100 c. c. ou 1.000 c. c., passe un courant d'air, ajoute de l'ac. chlorhydrique et fait bouillir pour précipiter l'indigo. On filtre et extrait l'indigo du résidu dans un soxhlet avec de l'ac. acétique glacial ; on précipite l'indigo par refroidissement et dilution, le purifie par traitement à l'alcool, l'éther et pèse sur filtre en papier.

Discussion. — M. F. Davis se demande si la récupération de l'indigo des eaux de lavage est chose pratique et ne croit pas que l'indigo récupéré puisse s'employer à nouveau (1). M. Richardson parle des difficultés d'estimer l'indigo sur la marchandise teinte (2), et de séparer les substances étrangères de l'indigo récupéré. M. Bedford, il y a douze ans s'est occupé de la question de retirer l'indigo de liqueurs de savonnage. Les solutions sont déposées et acidées et la matière grasse pressée à la presse hydraulique fournit un gâteau contenant l'indigo. Pour en séparer la graisse on extrait avec de la benzoline ; le procédé fut abandonné par suite des dangers et de la difficulté de trouver un dissolvant convenable. D'après M. Halter, il serait plus pratique de recueillir les toutes premières eaux de lavage dans une grande citerne et de les traiter périodiquement. Il cite un exemple où l'indigo récupéré d'une cuve à la gaude n'était pas du tout analogue à l'indigo et où le procédé a été abandonné. M. A. Davis indique un cas où les eaux de lavages sont recueillies et filtrées en vue de leur réutilisation.

D'après M. Wilson dans deux usines de West Riding, les gâteaux résiduels du foulage de laines teintes en indigo sont traités pour l'extraction de l'indigo aussi bien que de la graisse et avec un égal profit. M. Holliwell connait un cas où l'indigo récupéré sert à la teinture, mais n'est pas employé pour les marchandises de première qualité. Le ferrate d'alumine en conjonction avec le carbonate de soude peut aussi servir à la précipitation. R. L.

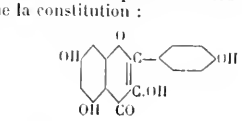
ROBININE, VIOLAQUERCÉTINE, MYRTICOLORINE ET OSYRITRINE, par A. G. PERKIN (*J. Chem. Soc.*, 1902, p. 473-480 et p. 585-591).

Robinine. — On a montré dans une communication antérieure que les feuilles du *Robinia Pseudacacia* contiennent de l'*acacetine*, un éther monométhylé, de l'apigénine (*J. Chem. Soc.*, 1900, 430). Zwenger et Dronke ont trouvé que les fleurs de la même plante contenaient un glucoside de la quercétine, la robinine (*Annalen Suppl.*, 1861, I, 263). Comme ces fleurs sont dépourvues de propriétés tinctoriales, la présence d'un composé de quercétine semblait douteuse. L'auteur a préparé de la robinine par extraction des fleurs avec de l'alcool bouillant. L'analyse du glucoside pur séché à 100° correspond à la formule $C^{33}H^{32}O^{20}$; les analyses de Zwenger et Dronke leur avaient donné $C^{32}H^{30}O^{16}$.

La robinine saponifiée avec de l'acide sulfurique dilué à 1 % donne une matière colorante qui, séchée à 160°, a pour composition $C^{15}H^{10}O^{6}$, aiguilles jaunes fondant à 276-278°. Les essais de teinture comparatifs confirment que ce composé n'est pas de la quercétine :

	Sur Cr.	Al.	In.	Fe.
Quercétine.....	Brun rouge.	Jaune orangé brunâtre.	Orangé vif.	Noir olive.
Matière colorante de la robinine.....	Jaune brun.	Jaune d'or.	Jaune citron.	Olive brun foncé.

La fusion alcaline de la mat. col. donne de l'ac. *p.*-hydroxybenzoïque et de la phloroglucine, et ce fait avec les précédents prouve l'identité de la mat. col. de la robinine avec la mat. col. retirée des fleurs du *Delphinium Consolida* qui est en réalité le *Kamphérol*, obtenu d'abord par Gordin et à qui Kostanecki attribue la constitution :



et que l'on peut considérer comme intermédiaire entre l'apigénine et la quercétine.

Le sucre de la robinine est du rhamnose ; peut être accompagné de glucose.

Identité de l'Osyritrine, la Violaquercitrine, la Myrticolorine. — L'*Osyritrine* retirée des feuilles du *Col-*

(1) Si la cuve est montée avec de l'indigo artificiel ou de bonne qualité, l'indigo recupéré doit être de l'indigo pur ; dans le cas d'indigo naturel, le produit pourrait être de qualité inférieure.

(2) MM. A. Scheurer et A. Brylinski ont indiqué l'extraction par l'acide acétique glacial. (*R. G. M. C.*)

poon compressum, la *violaquercitrine* des fleurs du *Viola tricolor variensis* et la *myrticolorine* des feuilles de l'*Eucalyptus macrorhyncha* sont identiques, comme il résulte des recherches de l'auteur.

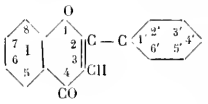
Ces glucosides de la quercétine séchés en présence d'ac. sulfurique répondent à la même formule $C^{27}H^{30}O^{17}$ et perdent encore une mol. d'eau à 160° pour donner $C^{27}H^{28}O^{16}$. Les osazones des sucres de ces glucosides fondent à 204-205°, ce qui correspond au glucose, Les propriétés tinctoriales et les sels de K de ces trois substances sont aussi identiques.

Les glucosides de la quercétine, contrairement à d'autres (acide rubérythrique, glucoside de la purpurine contenus dans la garance) ne sont pas dédoublés dans la teinture mais sont eux-mêmes des colorants, et donnent en général des nuances qui diffèrent de celles des mat. col. libres :

	Cr.	Al.	Sn.	Fe.
Quercitrine	Jaune brun intense.	Jaune d'or intense.	Jaune citron.	Olive foncé.
Quercétine	Brun rouge.	Orangé brun, rougeâtre.	Orangé vif.	Noir olive.
Osyritrine	Jaune brun.	Jaune d'or intense.	Jaune citron.	Brun terne.
Rutine	—	—	—	—

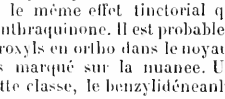
L'identité des propriétés tinctoriales de la rutine et de l'osyritrine indique que dans la rutine le noyau du rhamnose est attaché à la quercétine, comme le glucose, dans l'osyritrine, et un ou peut-être les deux noyaux de sucre sont attachés au noyau catéchique.

Propriétés tinctoriales de quelques membres du groupe de la flavone. — Les essais ont été faits sur de la laine mordancée :



	Cr.	Al.	Sn.	Fe.
Chrysine, $C^{15}H^8O^2(OH)^2$ [5:7]	Jaune pâle.	Jaune pâle.	Pas teint.	Chocolat pâle.
Apigénine, $C^{15}H^7O^2(OH)^3$ [5:7:4']	»	Jaune pâle un peu plus fort.	»	Brun chocolat.
Lutéoline, $C^{15}H^6O^2(OH)^4$ [5:7:4':5']	Orangé brun.	Jaune orangé.	Jaune vif.	Noir olive.
Galangine, $C^{15}H^6O^2(OH)^3$ [5:7:3]	Jaune olive.	Jaune.	Jaune citron.	Olive foncé.
Kamphérol, $C^{15}H^6O^2(OH)^4$ [5:7:3:4']	Jaune brun.	»	Jaune citron.	Brun olive foncé.
Morine, $C^{15}H^5O^2(OH)^5$ [5:7:3:2':4']	Jaune olive.	Jaune terne.	Jaune vif.	—
Quercétine, $C^{15}H^5O^2(OH)^5$ [5:7:3:3':4']	Brun rouge.	Orangé brun.	Orangé vif.	Noir olive.
Myricétine, $C^{15}H^4O^2(OH)^6$ [5:7:3:3':4':5']	»	»	Orangé rouge vif.	—
Rhamnétine, $C^{16}H^8O^3(OH)^4$ [5:3:3':4']	»	»	Orangé vif.	Olive foncé.
Fisétine, $C^{15}H^6O^2(OH)^4$ [7:3:3':4']	»	»	Orangé rouge vif.	Noir olive.

Cinq seulement de ces matières colorantes : la lutéoline, la fisétine, la rhamnétine, la quercétine et la myricétine possèdent deux groupes hydroxyl en position ortho; et bien que ceux-ci exercent une influence sur l'intensité des colorants, cette condition n'est pas nécessaire et la morine qui se rencontre dans le vieux fustet est encore beaucoup employée dans l'industrie tinctoriale. Le groupe hydroxyl en 3 semble exercer une grande influence sur le pouvoir tinctorial comme on le voit en comparant la chrysine avec la galangine, l'apigénine avec le kamphérol. On voit aussi que l'augmentation du nombre des radicaux hydroxyl dans la série du flavone n'exerce pas le même effet tinctorial que dans le groupe de l'anthraquinone. Il est probable cependant que des hydroxyls en ortho dans le noyau I auraient un effet très marqué sur la nuance. Un composé voisin de cette classe, le benzylidéneanhydroglycogallol :

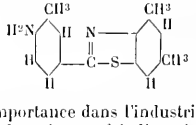


fournit des couleurs caractéristiques très intenses.

R. L.

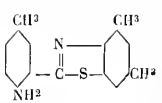
ERICA (Sur quelques isomères de la base), par **G. SCHULZ** et **M. TICHOMIROFF** (*Journal für prakt. Chemie*, **65**, p. 150).

La déhydrothio-*m*.-xylidine :



a gagné de l'importance dans l'industrie en vertu de sa propriété de fournir, une fois diazotée et combinée avec l'acide α-naphtol-ε-disulfonique, un colorant monoazoique, l'Erica, capable de teindre directement le coton au bain de sel de Glauber, en beaux tons roses.

Une seconde base, isomère de la première, l'isodéhydrothioxylidine de la constitution



fournit également des colorants, mais ceux-ci ne possèdent pas de propriétés substantives et s'em-

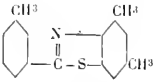
ploient tout au plus pour la laine. Il semblait donc intéressant d'examiner si, par un traitement approprié, cette isobase ne peut être transformée en base Erica, ou du moins en composés offrant un intérêt technique.

L'isodéhydrothioxylidine à l'état de base pure se présente sous forme d'un corps cristallisé en aiguilles jaunes, dont le point de fusion est 121° C. La base est insoluble dans l'eau, mais en général soluble dans les dissolvants organiques, et fournit avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé, cristallisé en fines aiguilles blanches, et fusible à 198°.

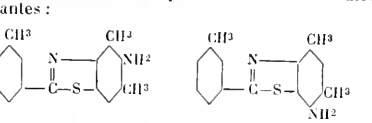
Les auteurs soumirent cette base aux deux séries d'expériences suivantes : *Première série* : 1° Diazotation de l'isodéhydrothioxylidine ; 2° Remplacement du groupe diazo par l'hydrogène ; 3° Nitration de la thiobase exempte de groupe amide ainsi obtenue ; et 4° Réduction du dérivé mononitro ainsi préparé, en dérivé aminé. — *Deuxième série* : 1° Nitration de l'isodéhydrothioxylidine ; 2° Diazotation de la mononitroisodéhydrothioxylidine obtenue ; 3° Remplacement du groupe diazoïque par un atome d'hydrogène ; et 4° Réduction en dérivé aminé.

Première série.

La diazotation a lieu par addition, goutte à goutte, de nitrite à la base en suspension dans l'acide chlorhydrique dilué, à une température de 15-18°. Le diazoïque une fois filtré est séché à l'air. Redissous dans l'alcool, et précipité par l'éther, il cristallise en aiguilles rouge-brun ; il brûle tranquillement à la flamme, et est fusible vers 80-90° en se décomposant. Par ébullition de sa solution dans l'alcool absolu, le groupe diazoïque se laisse remplacer par un atome d'hydrogène. L'huile brune, qu'on obtient après élimination de l'alcool par distillation, se prend au bout de 15 à 20 heures en cristaux, qui, purs, possèdent le point de fusion de 74°,5. Fraîchement distillé, ce corps a une odeur rappelant celle du caoutchouc brûlé. Il est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool, le benzène, la ligroïne et l'éther. L'analyse corrobora la constitution suivante :



Nitré au moyen d'acide nitrique concentré à une température proche de celle de l'ébullition, ce composé se trouva fournir deux dérivés mononitrés : l'un fond à 152° et se présente, une fois recristallisé dans l'alcool, sous forme de fines aiguilles ou bâtonnets d'un blanc jaunâtre. Il est très difficilement soluble dans l'alcool à chaud, et presque insoluble à froid. Il possède des propriétés basiques, et, comme l'analyse le confirma, est un mononitrométhylthéthylbenzénylamidothioxylénol. — L'autre dérivé est fusible à 146°. Il cristallise de l'alcool, où il est bien plus soluble que le précédent, en aiguilles plates, d'un jaune doré. — Par réduction du premier de ces dérivés par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique concentré, on obtient un dérivé amidé, cristallisable en petites aiguilles brillantes, faiblement rosées, et très faiblement solubles dans le benzène l'éther et la ligroïne. La solution alcoolique est dépourvue de fluorescence et la base se décolore à l'air : ces propriétés divergent déjà de celles de la véritable base Erica. — Elle fournit un dérivé acétylé, lequel cristallise de l'alcool en petites aiguilles blanches fusibles à 244°. Diazotée et combinée à l'acide α-napthol-ε-disulfonique, elle fournit un colorant qui, à première vue, rappelle le véritable Erica, mais qui teint le coton avec bien moins d'intensité en même temps que moins d'éclat. En outre, il résiste mal à l'action de l'eau, et ne peut rivaliser avec celui-là. La constitution de cette base correspond à l'une des 2 formules suivantes :



Le second dérivé mononitré se trouve identique au corps obtenu dans la :

Deuxième série.

L'isobase fut nitrée à 10-15° au moyen d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré ; le dérivé nitré ainsi préparé, recristallisé dans l'alcool où il est très difficilement soluble, se présente sous forme d'aiguilles d'un rouge jaunâtre, fusibles à 192°. Il possède des propriétés basiques faibles. L'analyse se trouva correspondre à la formule : $C^{16}\,H^{13}\,NS\,(NH^2)\,NO^2$. Ce composé se laisse très nettement diazoter, beaucoup plus facilement que l'isobase même. Le dérivé diazoïque se sépare après quelque temps sous forme d'un précipité floconneux qui, filtré et séché, passe bientôt du jaune au brun sale et au noir. Il brûle tranquillement dans la flamme et est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Si l'on remplace le groupe diazoïque par l'hydrogène, on obtient, un mononitrométhylbenzénylamidothioxylénol, fusible à 146°, et identique au second dérivé mononitré obtenu tout à l'heure dans la première série d'essais.

En le réduisant à l'aide de chlorure d'étain et d'acide chlorhydrique, puis en décomposant à 70-80° C. par l'hydrogène sulfuré le sel double d'étain formé, en filtrant ensuite le chlorhydrate obtenu, puis en le transformant à son tour en base, on obtient, après recristallisation dans l'alcool, une substance cristallisée en fines aiguilles blanches, légèrement teintées en rouge. Deux propriétés la distinguent de la base Erica : ce sont : 1° son point de fusion qui se trouve à 89°, 2° sa grande solubilité dans l'alcool pur et la généralité des dissolvants organiques.

L'analyse confirme la formule $C^{16}\,H^{15}\,NS\,(NH^2)$.

Cette base se laisse diazoter ; par copulation avec l'α-napthol-ε-disulfonate de sodium, se forme un colorant rouge, très semblable à celui obtenu à partir de la base préparée dans la première série d'essais.

M.-A. D.

LAINE Action de la soude caustique sur la) par **J. MERRITT-MATTHEWS** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1902, p. 685-687).

Quand John Mercer a fait ses premières observations sur l'action de la soude caustique concentrée et froide sur la laine, en 1845, on savait que les alcalis caustiques avaient une action destructive sur la laine même en solution diluée et surtout à température élevée. Mais Mercer avait remarqué que la laine d'un tissu mi-laine était peu altérée par l'action d'une liqueur de soude caustique mercerisant le coton.

Chevreul a aussi étudié l'action des agents alcalins sur la laine ; et a enlevé une partie du soufre de

la laine par l'action de l'eau de chaux, ce qui permettait d'obtenir de bonnes teintures d'écarlate de cochenille sur mordants d'étain, la formation de sulfure d'étain étant empêchée.

En 1898, Kertesz et Buntrock reprenaient presque simultanément cette étude, et il résulte des expériences de Buntrock que l'action destructive de la soude sur la laine est maximum à la densité de 1, 15; tandis que la résistance de la laine augmente pour des densités de 1,35 à 1,525 et est la plus forte avec la soude marquant 1, 4. Ce traitement augmente l'affinité de la fibre pour les colorants, l'addition de glycérine retarde la destruction.

Les expériences de l'auteur corroborent celles de Buntrock. Elles ont été faites en vue d'étudier les qualités de la laine pour son emploi subséquent. Les échevaux de fils 2/26 contenaient 40 fils chacun. La soude de densité 1,4 a produit l'augmentation maximum de résistance de 36 p. 100 : l'élasticité de la laine mercerisée avec cette soude caustique est de 62,5, celle de la laine originale était 35, ce qui fait une augmentation de près de 80 p. 100. Dans ces conditions optimum on améliore aussi l'aspect de la laine, elle acquiert un lustre similaire à celui de la laine chlorée et le toucher de la soie ; sa couleur est en même temps très blanche presque comme celle des fils blanchis. Un lavage à l'eau même bouillante n'enlève pas tout l'alcali et il faut pour déplacer la dernières traces d'alcali passer dans un bain dilué d'acide sulfurique, de préférence à 60-70°. C. Les acides chlorhydrique ou nitrique ne fournissent pas une laine aussi blanche. Le lavage dans l'ammoniaque donne de bons résultats, mais est plus long que dans l'acide sulfurique. Les solutions de savon ou l'emploi d'acide acétique ne donnent pas des résultats aussi bons que les acides minéraux.

Au delà de cinq minutes d'immersion de la laine dans la soude, la résistance diminue (pour la soude de densité 1,4 à 18° C.) Pour cette même concentration la température de 15 à 20° C. convient le mieux, au-dessous la soude se sépare de la solution, au-dessus de 20°, la résistance de la fibre baisse très rapidement.

Le traitement profite bien davantage aux qualités de laine dure comme la laine de tilés pour tapis qu'à la laine plus fine, plus douce employée pour les tissus. La résistance des fils très tordus augmente beaucoup moins que celle des filés plus lâches.

Le rétrécissement de la longueur de la laine pendant son mercerisage n'atteint que 2 à 4 p. 100.

Pour obtenir des résultats uniformes, il est nécessaire de bien décreuser et mouiller les filés.

La laine absorbe environ 50 p. 100 de son poids d'alcali: 35 grammes de laine diminuent la densité de 650 cc. de soude de 1,4 à 1,378. L'addition de glycérine augmente l'efficacité de l'alcali. Ainsi par immersion de cinq minutes dans un bain fait de parties égales de soude caustique, densité 1,4 et de glycérine, augmente la résistance des filés de 41,4 à 63, 5 livres ; sans addition on n'atteint que 56,5 livres. L'addition d'aldéhyde formique n'offre aucun avantage. Une petite quantité de peroxyde de sodium ajoutée à la soude donne au produit un beau blanc.

Le traitement enlève 84,3 p. 100 du soufre contenu dans la laine.

(*Ce résultat ainsi que ceux de l'augmentation de l'affinité de la laine mercerisée pour les divers colorants sont identiques à ceux d'une étude de C. E. Washburn (J. Soc. Dyers Col.* 1901 p. 261 et *R. G. M. C.*, **6**, p. 85). La solidité au lavage et à la lumière des couleurs basiques sur la laine mercerisée diminue très légèrement ; celles des autres couleurs (acides, substantives, sur mordants) augmente un peu.

La comparaison de la laine sous le microscope montre que dans la laine mercerisée avec la soude de densité 1,4, les différentes pellicules se fondent pour donner une fibre plus polie et plus transparente, la fibre devient en apparence plus voisine d'un poil. La laine mercerisée se feutre cependant aussi bien que la laine ordinaire. Sous un grossissement de 350 diamètres on peut voir facilement les cellules individuelles. R. L.

MÉTA-DIAMINES AROMATIQUES (Influence de la substitution sur les réactions des) par **G. MORGAN** (*J. Chem. Soc.*, 1902, p. 650-657).

L'introduction de radicaux en position para-ortho dans la métaphénylènediamine en rend la méthylation plus difficile et moins avancée comme Primow l'a déjà observé dans le cas des amines primaires (*Ber.* **30**, p. 3110 ; **32**, p. 1401, 1901 ; **34**, p. 1129). Tandis que la métaphénylènediamine et la métatoluylènediamine fournissent avec l'alcool méthylique et l'acide bromhydrique un mélange de base tertiaire et de sel quaternaire, la **4** : **6** diamino-*m*.-xylène donne seulement le dérivé tétraméthylé. Ce dernier composé est inaltéré par l'action des diazoïques ; le produit non méthylé étudié précédemment forme des dérivés diazoaminés instables à côté de petites quantités de composé azoïque.

R. L.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

MATIÈRES COLORANTES.

Fabrication de l'indoxyle en partant de l'ac. méthylanthranilique [*Cie Par.*] (B. F. 317081, 20 déc. 1901-28 avril 1902).

Le sodium amide, transforme en indoxyle, à une température élevée, les méthylanthranilates simples ou renfermant un reste acide (formyle, acétyle) à l'azote. On modère la réaction en diluant dans un cyanure ou un hydroxyde alcalin.

Ex. : 200 p. méthylanthranilate de potassium, 120 p. sodium amide et 2 à 300 p. potasse ou soude caustique sont maintenus en fusion, à l'abri de l'air jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque. La masse fondue est dissoute dans l'eau et transformée en indoxyle et indigo, à la manière usuelle.

Fabrication de l'indoxyle et de ses homologues [*Cie Par.*] (B. F. 317121, 21 déc. 1901-29 avril 1902).

Les combinaisons renfermant une ou plusieurs fois le groupe : $R.N.CH^2C.O$ (phénylglycine et homologues, sels, éthers, amides, etc.; phénylglycinyl-

phénylglycine, sels, éthers, etc.; l'α-phényl et diphénylhydantoïne), sont transformés en indoxyle par chauffage avec des corps capables de décomposer l'eau (métaux alcalins et leurs alliages, amides, nitrides, carbures métalliques), comme agents de dilution on emploie la potasse ou la soude, ou mieux leur mélange ou un cyanure. Ex.: 42 p. potasse caustique, 30 p. soude caustique, 5 p. sodium et 10 p. phénylglycinate de K., 25 p. cyanure de K., 25 p. sodium amide et 20 p. *o.*-tolylglycinate de Na; 63 p. potasse, 45 p. soude, 15 carbure de calcium et 15 p. phénylglycinyl-phénylglicinate de K.

Fabrication de l'indoxyle [*Cie Par.*] (B. F. 317082, 20 déc. 1901-28 avr. 1902).

Les formyl ou acétylméthylanthraniliques traités par des métaux alcalins à une température élevée se transforment en indoxyle. On modère la réaction très vive, en employant des alliages ou amalgames avec le plomb, le zinc, le mercure.

Ex. : Parties égales de méthylanthranilate de potassium et d'un alliage sodium-plomb, ou 4 p. formylanthranilate de K. et 3 p. sodium-plomb sont chauffés à l'abri de l'air en agitant. La masse fondue mousse et devient jaune orangé. On extrait par l'eau, et transforme l'indoxyle en indigo.

Préparation d'indigo monobromé et dibromé et d'indigo monochloré et dichloré [*Rahtjen*] (add. du 21 oct. 1901-31 janv. 1902 au B. F. 310926).

On fait agir sur l'indigo simultanément ou successivement du brome et du chlore. Le bromochlore indigo a le même aspect que l'indigo, il se dissout en vert dans SO^4H^2.

ANTHRACÈNE. — **Fabrication de flavopurpurine pure seule ou mélangée avec de l'isopurpurine et de l'alizarine avec obtention simultanée d'acide anthraflavique pur ou de son mélange avec de l'acide isoanthraflavique et du monooxyanthraquinone** [*Wedeking et Cie*] B. F. 314914, 9 oct. 1901-7 janv. 1902).

Le sel calcaire de la flavopurpurine est soluble dans peu d'alcali et insoluble dans beaucoup, tandis que le même sel de l'acide anthraflavique se comporte d'une manière contraire d'où la possibilité de les séparer.

Ex. : La fusion venant de 200 k. α. anthraquinone disulfonate de soude est mise à bouillir avec 2500 lit. d'eau et on ajoute environ 100 k. de chaux. La laque calcaire de la flavopurpurine est filtrée à chaud et lavée. Le produit filtré est concentré à 20° B., l'anthraflavinate de soude cristallise. La lessive calcaire ne renferme plus que des traces de couleur; elle peut facilement être régénérée. En traitant par un acide la laque calcaire de flavopurpurine, on obtient 67 k. flavopurpurine d'un pouvoir colorant de 99 %. Par décomposition de l'anthraflavinate de soude on a 38 k. d'acide anthraflavique.

En fusionnant 200 k. d'un mélange renfermant 70 % α-anthraquinone disulfonate de Na, 25 % de β et 5 % de monosulfoné, on arrive par la méthode ci-dessus à isoler 79 k. d'un mélange de flavo et d'anthrapurpurine et d'alizarine, 21 k. d'un mélange non colorant renfermant de l'ac. anthraflavique ainsi que de la monoxy-anthraquinone.

COLORANTS SULFURÉS. — **Production de nouveaux colorants sulfurés** [*Act. Gesell.*] (add. du 14 nov. 1901-févr. 1902 avec B. F. 315669).

Au lieu de chauffer à l'ébullition en solution aqueuse, on chauffe en solution alcoolique les indophénols ou leur leuco, avec du soufre et du sulfure.

Préparation de matières colorantes noires contenant du soufre [*Kalle*] (B. F. 315458, 29 oct. 1901-3 févr. 1902).

On chauffe des mélanges moléculaires des produits de réaction de dinitro-chlorobenzène sur les diamines du benzène et l'ac. *p.*-aminosalicylique ou le *p.*-aminophénol d'autre part.

Ex : On réduit le colorant azoïque obtenu avec *p.*-nitraniline + ac. salicylique et, dans la masse réduite, additionnée d'acétate de sodium et chauffée à 90-95°, on introduit graduellement 80 k. dinitrobenzène. Le produit de condensation est isolé et desséché. 35 k. du produit sont agités avec 100 lit. d'eau et 6 k. lessive de soude à 40°. La bouillie obtenue est ajoutée à une solution de 80 k. de sulfure et 30 k. de soufre dans 100 lit. d'eau, on chauffe à 120° intérieur et desséche au four à 150°C. Le colorant se dissout en vert olive dans l'eau.

Nouvelles matières colorantes substantives noires [*Levinstein*] (B. F. 316576, 5 déc. 1901-27 mars 1902).

On chauffe, avec du soufre, du sulfure de sodium, des mélanges de composés oxy-azoïques et d'ac. picrique ou picramique. La présence de zinc ou de ses sels change un peu la nuance.

Colorants soufrés de nuance brun jaune [*Badische*] (B. F. 317063, 20 déc. 1901-26 avr. 1902).

On traite, par le soufre, les mono et binitrobenzylsulfoniques. Ex : à 60-80° C. on incorpore 1 k. de nitrobenzylsulfonate de sodium, 1 k. de soufre, 3 k. de sulfure et 2 litres d'eau. On chauffe à 150-200° C. jusqu'à épaississement puis porte à 240° et 250° C. Le colorant se dissout en brun dans l'eau, et teint directement le coton. Il se laisse diazoter sur la fibre et s'unit aux phénols et aux amines.

Préparation de *p*-aminotolyl. *p*-oxyphénylamine et de colorants soufrés bleus qui en dérivent [*Man. lyonn.*]. (B. F. 317219, 24 déc. 1901-2 mai 1902).

Alors que la *p*-amino-*p*-oxydiphénylamine se prépare d'une façon compliquée, la *p*-aminotolyl-*p*-oxyphénylamine s'obtient facilement avec un rendement presque théorique par l'oxydation du *p*-aminophénol et de l'*o*-toluidine. Ex: 11 k. *p*-aminophénol 10,7 *o*-toluidine, 200 lit. d'eau et 31 k. SO^4H^2 à 66° B. sont refroidis et mélangés vivement à une solution de 20 k. bichromate de soude dans 200 lit. d'eau, immédiatement on ajoute une solution concentrée de 75 k. sulfure et chauffe à la vapeur directe à 85-90°. Par filtration à chaud, on sépare l'oxyde de chrome et, de la solution froide, on précipite la base par du bicarbonate et saturant par le sel marin on purifie le produit en le dissolvant dans HCl dilué et précipitant par le carbonate additionné d'un peu de bisulfite. La base pure fond à 160° C.

Pour avoir le colorant bleu on fond ensemble 48 k. sulfure, 19 k. soufre et 11 k. *p*-aminotolyl *p*-oxydiphénylamine et chauffe 20 heures à 120° C.

On précipite le colorant, qui est à l'état de leuco, par un courant d'air. Il se dissout dans l'eau en violet rouge et teint directement le coton en bleu indigo.

La nuance du colorant varie selon la température de la cuite : au-dessus de 120° les teintes sont verdâtres et plus ternes, au-dessous, la nuance est rougeâtre et plus vive.

Production de colorants sulfurés [*Act. Gessell*]. (B. F. 315669, 6 nov. 1901-17 fév. 1902).

Au lieu d'opérer avec les indophénols et le soufre à 140-150°, et monter, à la fin, à 160-180°, on agit au bain-marie. La réaction est très nette.

Ex : 25 p. sulfure, 13 p. soufre, 5 p. d'eau et 5 p. d'indophénol (*p*-aminophénol+α_1-β_1 napthylamine sulfo.) sont chauffés 24 h. au bain-marie. Il se dégage H^2S et on recueille un précipité cristallin qui, séché, est une poudre bronzée soluble en bleu dans l'eau. Le colorant teint le coton en vert bleu foncé qu'un traitement au peroxyde transforme en bleu.

Préparation de matières colorantes sulfureuses brunes [*Kalle*] (B. F. 315648, 5 nov. 1901-15 fév. 1902).

Fusion des dérivés aminés de la *m.*-toluylènediamine avec du soufre et du sulfure. Il est inutile d'isoler les dérivés aminés; on peut partir des azoïques qui les fournissent par réduction.

Ex : Dans 80 k. sulfure de sodium et 30 k. de soufre fondus ensemble à 110-120°, on introduit 30 k. aniline azo-*m*-toluylènediamine et chauffe progressivement à 160 et 200-220°

Le colorant formé teint directement le coton en nuance brun rouge se laissant diazoter et copuler sur la fibre.

Préparation et purification d'une matière colorante contenant du soufre [*Kalle*] (B. F. 314570, 28 sept. 1901-7 janv. 1902).

La *p*-nitro *o*-amino *p*-oxydiphénylamine, chauffé avec H^2S fournit un produit de condensation qui fondu avec S et Na^2S donne un colorant teignant le coton en bleu gris, devenant bleu pur par oxydation à l'air ou au peroxyde.

Production d'un colorant bleu pour coton [*Manuf. lyonn.*] (*add. du* 3 oct. 1901-13 janv. 1902 au B. F. 303524).

Les colorants purs peuvent être isolés à l'aide du bisulfite, avec lequel ils forment des combinaisons cristallisées.

La cuite brute est dissoute dans 700 lit. d'eau et additionnée de bisulfite jusqu'à ce qu'une tâte ne se colore plus en bleu par l'hypochlorite. On filtre, lave à fond et traite le précipité 12 h. à froid avec 250 lit. d'une solution de bisulfite, on chauffe lentement à 90°C. Le bleu pur bisulfité se dissout tandis que les produits secondaires restent non dissous.

Le composé cristallin mis à digérer avec de la soude diluée, donne le colorant.

Production de colorants bleus teignant le coton sans mordants [*Badische*] (*add. du* 13 déc. 1901-23 avr. 1902, au B. F. 308557).

Les dialcoyl-amino-indophénol-thiosulfo chauffés avec du soufre et du sulfure donnent des colorants bien différents des couleurs de Berthsen (*Ann.*, t. **230**, 171; **251**, 96).

On chauffe à 100° C. 120 k. Na^2S, 50 k. soufre, 50 lit. d'eau, et on introduit 50 k. diméthylaminoindophénol-diamine-thiosulfo (diméthyl-*p*.-phénylènediamine-thiosulfo+phénol) on monte à 125° et continue à chauffer jusqu'à oxydation en bleu intense au contact de l'air. Après dilution et filtration, le colorant forme une cuve qui peut servir à teindre le coton. On peut ainsi précipiter le colorant par un courant d'air.

Production de produits substitués des colorants soufrés [*Bayer*] (*add. du* 31 août-21 déc. 1901 au B. F. 305800).

Emploi des acétamides mono-halogènes comme agents alcoylants.

Fabrication de matières colorantes pour coloré [*Weiler Ter Meer*] (B. F. 310713, 20 déc. 1901-23 avr. 1902).

Dans l'addition du 29 juillet, on a omis d'indiquer qu'une fois la température de 125° C. atteinte, il faut chauffer avec un réfrigérant à reflux; sans quoi il faut ajouter constamment de l'eau. On peut ainsi travailler en vase clos.

Production d'acides sulfoconjugués des dérivés alcoylés des *p*.-amino-*p*.-oxydialphylamines et de matières colorantes bleues contenant du soufre [*Geigy*] (B. F. 310809, add. du 19 déc. 1901-30 avr. 1902).

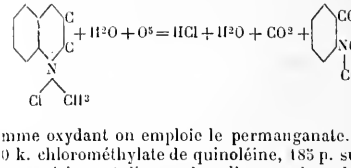
Les bisulfites ou l'ac. sulfureux libre donnent, avec les indophénols, des acides sulfoconjugués isomères de ceux obtenus avec des sulfites normaux. La solubilité dans l'eau est plus grande et les colorants bleus formés par fusion avec le soufre sont plus ternes que ceux du brevet principal.

Ex. : On délaye ensemble 22 k. 6 d'indophénol (*p*.-aminodiméthylaniline + phénol) dans 250 lit. d'eau, 26 k. bisulfite de soude à 40 %. Après quelques heures on filtre la solution incolore, chasse l'excès de sulfureux par ébullition de la solution acidulée par SO^4H^2 et sature par la chaux, le sel étant ensuite transformé en sel de soude.

En fondant ce sel avec du soufre et du sulfure, on a un bleu gris. L'addition à la cuite de sulfate de cuivre ou de cuivre finement divisé donne un colorant olive allant jusqu'au vert.

Fabrication de l'ac. formylméthylanthranilique [*Cie Par.*] (B. F. 317122, 21-déc. 1901-29 avr. 1902.

On oxyde en solution alcaline ou neutre le chloro ou le bromométhylate de quinoléine :



comme oxydant on emploie le permanganate. Ex. : 100 k. chlorométhylate de quinoléine, 185 p. sulfate de magnésie sont dissous dans l'eau, on introduit en remuant une solution saturée à froid de 295 p. permanganate de potassium, on filtre, ajoute 60-65 k. HCl à 20° B. puis concentre au bain-marie, le formylméthylanthranilique cristallise. On peut se dispenser d'ajouter du sulfate de magnésie, mais le rendement est moins bon.

Nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinine [*Bayer*], (add. du 6 sept.-21 déc. 1901 au B. F. 2[3315.)

La naphto-purpurine (*Bull. Soc. chim.*, 1900, n° 2, p. 55) condensée avec des amines se comporte comme la purpurine. Ex : On chauffe jusqu'à coloration rouge violacé, 10 k. naphtopurpurine, 100 k. d'aniline. Le produit, isolé par filtration, est purifié par cristallisation dans l'aniline ou le nitro-benzène. C'est l'anilide de la naphto-purpurine.

En ajoutant du chlorhydrate d'aniline, on obtient vraisemblablement le dianilide accompagné d'un corps vert foncé qui devient corps principal en faisant la réaction en présence d'acide borique.

En sulfonant les anilides par le mono-hydrate à 40-50° C., on a des colorants teignant la laine du rouge Bordeaux au bleu et au vert. Par chromatage les nuances brunissent.

Production d'un colorant bleu de la série de l'anthracène [*Badische*] (add. du 6 déc. 1901-8 avr. 1902 au B. F. 309503).

Le colorant du brevet principal est formé de deux bleus que l'on sépare au moyen des dérivés hydrogénés. Pour cela, à 10 k. du colorant, délayés dans 100 lit. d'eau à 60-70 C., on ajoute 20 k. soude caustique et 150 k. hydrosulfite à 10° B. Après 1 h., le colorant bleu a disparu ; par refroidissement, le sel de sodium du dérivé hydrogéné du colorant peu soluble A se dépose en petites aiguilles. Les eaux mères rouge brun renferment le leuco du colorant plus soluble, un courant d'air le précipite en flocons vert bleu.

Pour avoir le colorant A, on chauffe à 200° C. 10 k. β-amino-anthraquinone, 20-50 k. potasse caustique et 2 k. nitrate de potassium. On monte à 250° C. et on y reste 1/2 h. Verser dans l'eau portée à l'ébullition, filtrer et laver. Le colorant est composé en grande partie de A ; la petite quantité de B qui a pu se former est séparée comme ci-dessus.

Pour obtenir B, on fait un mélange de 10 k. β-amino-anthraquinone, 50 k. potasse caustique et 25 k. alcool absolu et on chauffe à 140-150° C. On verse dans l'eau et recueille le colorant bleu foncé.

Addition du 19 *déc.* 1901-30 *avr.* 1902.

En chauffant la cuite du brevet principal à 330-350° C., on a un leucodérivé nouveau dont la solution est bleue et qui dépose à l'air une substance brun-jaune. Le même colorant s'obtient en traitant la β-amino-anthraquinone par le chlorure d'aluminium.

Ex : Dans 100 k. potasse caustique chauffée à 340° C., on introduit 10 k. β-amino-anthraquinone, après 1 2 h., on dissout dans 500 k. d'eau bouillante et on fait passer un courant d'air, le colorant se dépose en petits cristaux bruns. On peut opérer en présence de nitrate de potasse, à 270° C.

Pour teindre, le colorant 1 k.) est délayé dans 500-1000 lit. d'eau à 50-60° C., on ajoute 20 à 30 lit. hydrosulfite de sodium à 10° B. et 10 à 15 k. soude caustique à 30° B. Après 1/2 h., le colorant est dissous, la solution bleue teint le coton en blanc qui, à l'air, devient jaune.

En oxydant avec l'ac. azotique à 40° B. ou le peroxyde de manganèse à 80° C., le colorant jaune formé est presque pur. Avec le bichromate, on a un mélange de bleu et de jaune qui teint en vert. Avec le peroxyde de plomb et l'ac. acétique, on a du bleu renfermant peu de jaune.

COLORANTS NATURELS. — **Procédé pour extraire une matière colorante des gousses ou cosses de cotonnier et nouveau produit obtenu par ce procédé** [*American products Company*] (B. F. 314629, 16 nov.-5 juin 1902).

Les graines de cotonnier sont traitées à chaud par un hydrocarbure pour en extraire les huiles, acides gras, gommes. On sèche ensuite par un courant d'air chaud et fait macérer le tourteau dans l'eau froide jusqu'à décomposition ammoniacale. La matière ainsi macérée est traitée par la vapeur d'eau sous pression, l'eau de condensation forme un extrait aqueux de la couleur que l'on peut utiliser directement ou faire évaporer à l'état sec.

Aucune indication des propriétés de ce colorant.

SOIE ARTIFICIELLE. — **Fabrication de fils de soie, de rubans et dérivés artificiels.** [*Vereihnite Kunstseide fabriken A. G.*] (B. F. 317091, 21 déc. 1901-28 avr. 1902).

Au lieu de manipuler les écheveaux dans les divers bains liquides servant à la dénitrification, blanchiment, teinture, etc., ce qui détériore des fils, car leur résistance à l'état mouillé est faible, on les traite par des bains circulant d'après le procédé bien connu. Les fils étant au repos ne s'embrouillent pas, ne s'affaiblissent pas par le tirage, ils restent intacts. Toutes les opérations de nitrification, lavage, blanchiment, séchage peuvent s'effectuer dans le même appareil, les paquets restant en place.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

BLANCHIMENT ÉLECTROLYTIQUE. — **Perfectionnements dans le blanchiment électrolytique du coton et d'autres matières et dans les appareils y relatifs** [*Charles Martin*] (B. F. 311580, 8 juin-20 sept. 1901).

a b c sont les réservoirs pour les solutions de sel, d'acide sulfurique et de soude caustique ; *d* représente un électrolyseur disposé pour que la solution de sel y pénètre par son propre poids ; *e* représente un récipient dans lequel la liqueur blanchissante se répand au fur et à mesure de sa production ; *f* est un récipient jaugeur dans lequel des quantités déterminées de liqueur peuvent être admises lorsque le travail l'exige ; *g* sont les cuves de blanchiment.

Les réservoirs *a b c* sont disposés au-dessus du niveau du plan *g h* ; le récipient *e* et le jaugeur *f* sont situés au-dessous. Les cuves sont disposées dans une chambre *i* sous le plancher qu'elles dépassent d'environ 0 m. 30 à 0 m. 40 afin d'être accessibles aux ouvriers.

Les réservoirs *a* et *b* sont en bois, le réservoir *c* soude caustique) est en tôle. Un tuyau *j*, un tuyau de plomb k^6 et un tuyau de fer k^9 muni d'ajustages k' permettent de remplir chaque cuve d'eau, d'acide ou de soude caustique.

L'électrolyseur *d* est disposé de sorte que la solution de sel contenue dans le réservoir *a* puisse s'y répandre tout doucement à travers le tuyau d^1, et qu'après avoir subi l'électrolyse le trop plein puisse s'écouler librement à travers un tuyau en caoutchouc d^2 dans le récipient *e* en maçonnerie doublée de ciment. Un tuyau de plomb e^1 permet de faire pénétrer la quantité voulue de liqueur blanchissante dans le récipient jaugeur *f*, prête à servir.

Dans la chambre *i* une pompe centrifuge *o* permet de pomper la liqueur blanchissante du jaugeur dans l'une des cuves, la pompe étant reliée au jaugeur par un tuyau o^3.

Les cuves de blanchiment *g* (Voy. fig. 3 à 6) sont en bois munies d'un couvercle amovible *s*, d'un double fond perforé ou gril *g'* et le tuyau central vertical g^2 communiquant à sa partie inférieure avec un cône creux *t* relié à un cylindre *t'* ayant une ouverture en forme d'entonnoir à l'endroit où il rejoint le cône. Deux tuyaux *p'* et *m'* passent dans le cylindre *t*. Le premier sert pour l'écoulement de la liqueur, le dernier, qui est un tuyau de vapeur, se prolonge vers le haut dans le cône de sorte que la vapeur qu'il amène agit comme un injecteur et soutire la liqueur de double-fond g^1 et la fait monter par g^2 pour la projeter sur la plaque distributeur *s*.

L'électrolyseur (fig. 9 à 18) est à électrodes secondaires 4 construites à l'aide de tiges ou de barres 3 à section carrée, en ardoise, recouvertes d'une feuille 4 en platine ou en platine iridié et à l'aide de tiges ou barres ordinaires 5. Ces barres sont

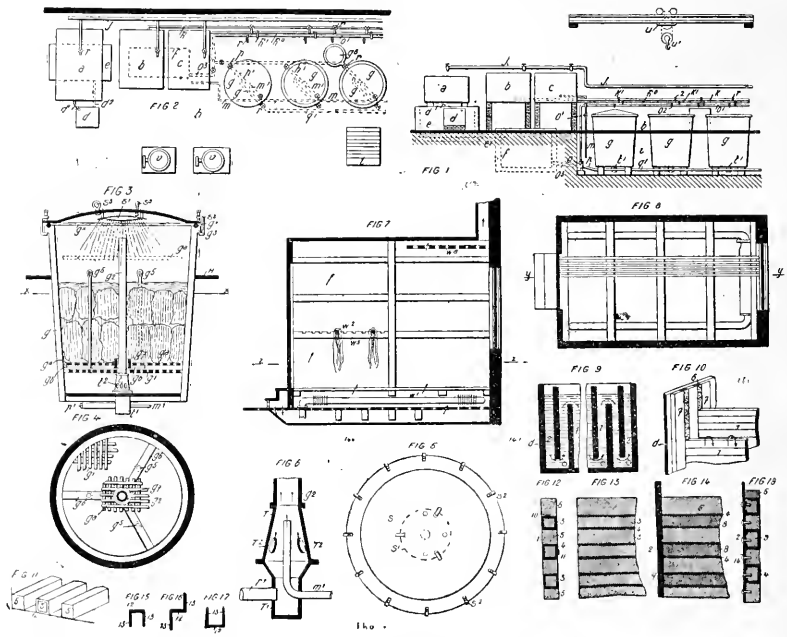


Fig. 91.

1, 2, Élévation et plan du blanchiment; 3, coupe d'une cuve; 4, coupe de la cuve suivant XX; 5, plan de la cuve; 6, détail de la base du tube central; 7, coupe YY d'une chambre de séchage; 8, coupe ZZ de 7; 9 à 18, détails de l'électrolyseur.

reliées les unes aux autres à l'aide de ciment portland. La figure 11 montre deux barres ordinaires 5 avec une barre recouverte 3 entre les deux.

Dans le cas des électrodes extrêmes qui servent d'anode et de cathode principales, cette disposition est modifiée comme nous le montre la figure 14. La feuille 4 est fixée sur des tiges 8 en plomb ou en toute autre matière conductrice faisant saillies latérales le long d'un montant vertical en plomb *q* qui sert de connexion électrique avec le circuit extérieur.

Pour éviter l'échauffement de l'électrode, on emploie un courant de 2 ampères par mmq. de section transversale, et de 50 ampères par cmq. de surface électrolysante. Dans ces conditions, on peut électrolyser sans danger des solutions de sel ordinaire (NaCl) sans qu'il se produise aucune élévation de température susceptible d'amener la formation de chlorates à la place d'hypochlorites.

Les solutions employées pour traiter 1 000 livres de fil de coton, sont obtenues en dissolvant 400 k. de sel dans dix mètres cubes d'eau; la solution d'acide sulfurique en ajoutant 20 livres d'acide commercial (à 66° B.) à 600 litres, c'est-à-dire 2/3 de mètre cube d'eau; tandis que la solution de soude caustique sera composée de 20 à 30 livres de soude NaHO dissoute dans environ 2 m c. 5 d'eau et chauffée avant de servir à environ 50° C. par la vapeur venant du tuyau *m*.

On commence par laisser couler la solution de sel à travers l'électrolyseur, une augmentation de température de 10° à 12° C. est une indication que le degré convenable est atteint. On fait alors écouler la liqueur blanchissante dans le récipient *e*, d'où elle se rend dans le jaugeur *f* prête à être utilisée.

On empile alors la matière à traiter dans la cuve et la solution de soude est introduite dans le réservoir et mise en mouvement d'abord par l'action de l'injecteur dans le tuyau g^2 et ensuite par la pompe *o*.

Pendant l'action de la solution de soude, on maintient la cuve hermétiquement fermée, et une fois que la liqueur a presque atteint son point d'ébullition grâce à la vapeur, on enlève le couvercle et l'on met en mouvement la pompe pour déterminer la circulation extérieure du fond de la cuve dans le haut de celle-ci.

Après un temps convenable on laisse écouler la solution de sonde et on fait arriver de l'eau pure pour rincer la matière. On soutire alors par la pompe la liqueur blanchissante qui se trouve dans le jaugeur et on la fait agir par circulation avec la pompe. Puis on l'enlève par les tuyaux qq', on rince de nouveau la matière, et fait arriver la solution d'acide sulfurique; après quoi, celle-ci est rincée une dernière fois et sort de la cuve. Elle est alors prête à être traitée dans la machine à rincer et séchée d'abord dans les essoreuses v, puis dans la chambre de séchage.

MERCERISAGE. — **Perfectionnements apportés aux machines à merceriser, dégraisser, blanchir, teindre, laver, encoller et traiter de toute façon analogue les fils en écheveaux** [*Crompton et Horrocks*] (B. F. 313176, 2 août-23 nov. 1901).

Dans la cuve a on dispose des châssis A destinés à recevoir deux paires de bobines bb^1 montées côte à côte pour recevoir les écheveaux.

Les bobines inférieures b^1 sont montées dans des coussinets ouverts c formés dans le châssis et les bobines supérieures b sont montées dans des cous-

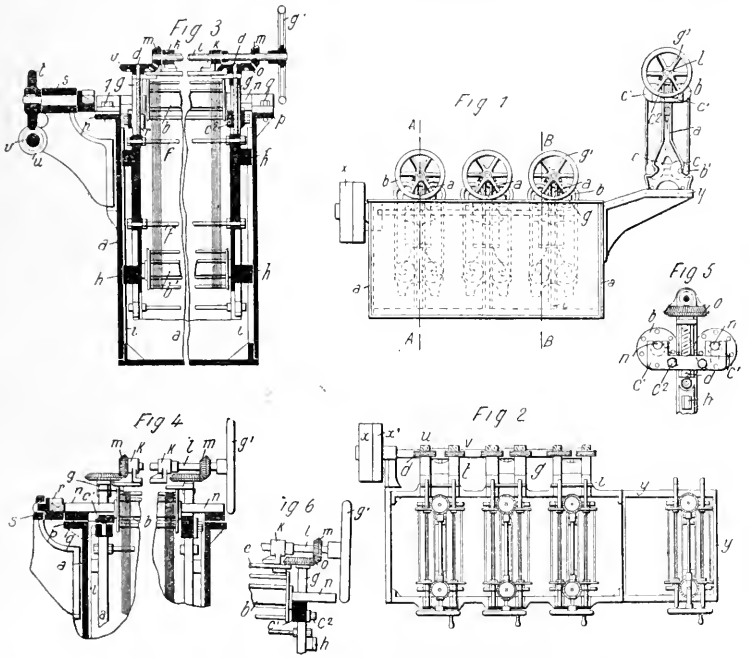


Fig. 92. — Machine à merceriser, dégraisser, blanchir, teindre, etc.

1, vue de face; 2, plan; 3 et 4, coupes à plus grande échelle suivant AA et BB; 5, vue de face; 6, vue latérale d'une variante du montage des bobines.

sinets analogues c^1c^1 formés sur les bras c^2, lesquels sont réglables verticalement au moyen des tiges filetées d montées à l'extrémité supérieure du châssis A.

Ces châssis sont des traverses horizontales e avec tiges f tenant les deux flasques g, lesquelles présentent extérieurement des parties saillantes h, qui s'engagent dans des rainures verticales i ménagées dans les parois de la cuve a; cette dernière est remplie de la liqueur nécessaire au traitement des écheveaux (fig. 3 et 4).

Chacune des tiges d porte à son extrémité supérieure une roue d'angle o qui engrène avec une entre-roue dentée m fixée sur un arbre commun i; cet arbre i, monté dans des paliers appropriés k disposés sur la traverse e, est muni à l'une de ses extrémités d'un volant à main g, qui permet de soulever les bobines supérieures b des deux côtés simultanément et d'une même quantité et donne une tension uniforme aux écheveaux.

L'un des paliers c^1 de chacune des bobines supérieures b est articulé aux bras c^2 de manière à permettre de déplacer les bobines b latéralement et de les enlever facilement.

Comme les bobines sont lanternées, les écheveaux sont continuellement tendus et la liqueur peut y accéder librement.

Chaque paroi de la cuve a est munie d'un rebord

saillant extérieur p sur lequel sont fixés des coussinets ouverts q recevant les extrémités n des arbres des bobines supérieures de telle sorte que lorsque l'on place les châssis A dans la cuve a, les paliers c^1c^1 montés dans le châssis A abandonnent pratiquement les extrémités des arbres des bobines supérieures b, ainsi qu'on le voit bien sur la figure 4; comme ces arbres ne sont supportés, de cette façon, que par les supports q montés sur la cuve a, les extrémités des arbres des bobines inférieures servent de supports aux châssis A, de sorte que tout le poids de ces châssis repose sur les extrémités des arbres des bobines inférieures b^1, ce qui donne aux écheveaux une tension élastique plus forte, que l'on peut régler à volonté au moyen des tiges d et des engrenages qui y sont reliés.

Lorsqu'on soulève les châssis hors de la cuve, les paliers supérieurs c des châssis A sont amenés contre les extrémités n des arbres et, par suite, les bobines supérieures b sont soulevées de dedans les paliers q de la cuve a.

Chacun des coussinets r est muni d'une roue hélicoïdale t qui engrène avec un vis sans fin u fixée sur un arbre commun de commande v monté de façon appropriée et portant des poulies fixe et folle w, x, ce qui permet d'actionner simultanément les bobines b et b^1.

Le mercerisage fini, on élève hors de la cuve a le châssis A qui porte ces écheveaux et on le place sur un plateau v, monté à l'un des bouts de la cuve, dans le but d'égoutter les écheveaux avant de les laver dans une autre cuve (non représentée); le châssis ainsi enlevé peut être remplacé par un autre chargé d'écheveaux et la liqueur égouttée peut faire retour à la cuve d'où elle provient.

Machines à merceriser les écheveaux [*Jules Dolder*] (B. F. 312947, 24 juil.-18 nov. 1901).

Les deux arbres 5 et 6 tournent dans les paliers 1, 2, 3 et 4 du bâti de la machine. Ces arbres portent les quatre rouleaux porte-fil 7, 8, 9 et 10 auxquels correspondent les rouleaux 11, 12, 13 et 14 qui sont fixés aux arbres 15 A et 16 A montés sur les chariots 15 et 16. Ces chariots sont reliés l'un à l'autre par une tige 17 et peuvent être déplacés au moyen de la vis 18, de sorte que les écheveaux portés par les quatre couples de cylindres de la machine sont tendus et détendus simultanément. Le dispositif servant à tendre et à détendre le fil est le suivant :

19 est la poulie de commande de la machine. A l'extrémité opposée de son arbre 20 est fixée la roue 21 qui engrène avec la roue 22 de l'arbre 23. A l'autre extrémité de cet arbre 23 est enclavée la roue d'angle 24 dont la rotation se transmet à l'arbre vertical 25, qui peut coulisser dans ses paliers, dans un sens ou dans l'autre suivant qu'on amène, en déplaçant cet arbre 25, la roue d'angle 26 ou la roue 27 à engrener avec la roue 24. Ce mouvement de rotation est transmis par les roues d'angle 28 et 29 à l'écran 30 de la vis 18 pour faire avancer ou reculer les chariots 15 et 16. L'embrayage et le débrayage des roues d'angle 26 et 27 s'effectuent au moyen du levier à fourche 31.

Pour le traitement alternatif du fil par la solution

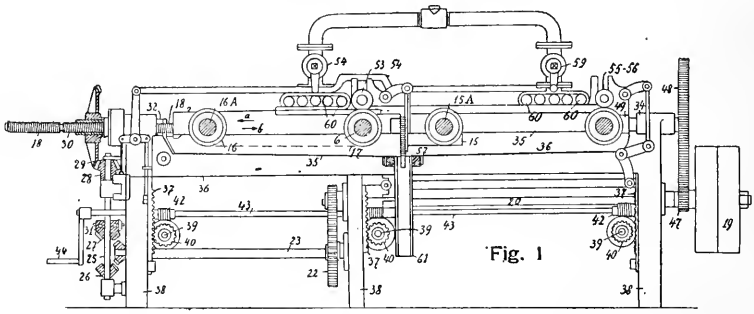


Fig. 1

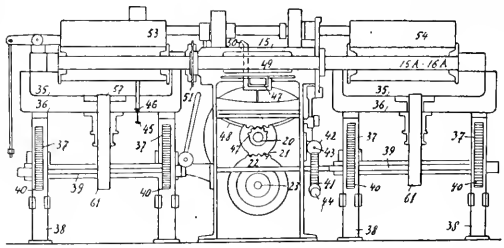


Fig. 2

Fig. 93. — Machine à merceriser les longs écheveaux.

1, coupe longitudinale suivant AB (fig. 3); 2, coupe perpendiculaire suivant CD (fig. 3).

alcaline et par l'eau, la machine porte de chaque côté deux bassins, savoir un bassin intérieur 35 porté par les fers en U 32, 33 et 34 et un bassin extérieur 36 qu'on peut soutever et abaisser au moyen de crémaillères 37. Avec ces crémaillères 37 guidées dans les pieds 38 du bâti, engrènent les roues dentées 40 calées sur les arbres transversaux. Sur chacun des arbres 39 est calée une roue dentée 41

avec laquelle engrènent les vis sans fin 42 fixées sur l'arbre 43. Cet arbre 43 est muni à l'avant de la machine d'une manivelle 44 actionnant le mécanisme décrit pour soulever ou abandonner les deux bassins 36.

On actionne le mécanisme de tension. Le levier

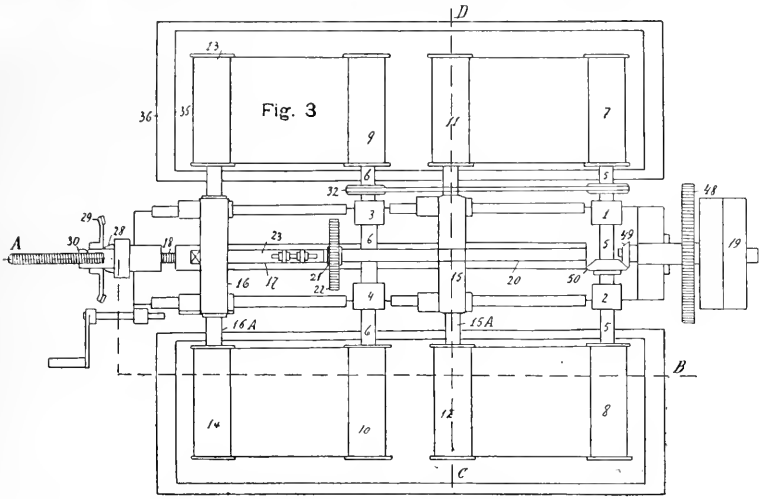


Fig. 93 *bis*. — Machine à merceriser les longs écheveaux. — 3, plan.

31 est soulevé et vient reposer sur une saillie. Ce mouvement fait engrener la roue 26 avec la roue 24 et les deux chariots 16 et 15 se déplacent dans le sens de la flèche *a*. Quand le chariot antérieur 16 atteint dans sa course en avant la butée qui limite à volonté cette course, la roue 26 est débrayée automatiquement.

Pendant que le fil se tend automatiquement avec la manivelle 44, on soulève les deux bassins extérieurs 36. Quand le bassin à la soude s'élève, sa vis 45 vient frapper la soupape 46 du bassin inférieur fixe et la solution alcaline pénètre dans le bassin inférieur qu'elle remplit quand le bassin extérieur continue à s'élever. Comme les rouleaux porte-fil reçoivent un mouvement de rotation continu par les roues droites 47, 48, le train d'angle 49, 50 et les roues à chaine 51 et 52, le fil est entraîné au travers de la solution alcaline, et il s'en imprègne.

Le fil imprégné, les bassins extérieurs sont descendus en tournant la manivelle 44 en sens opposé. Les cylindres compresseurs 53, 54, 55, 56 chassent du fil la solution retenue et le bassin extérieur redescendu, la soupape 46 se ferme d'elle-même. Quand le bassin extérieur continue à descendre, la soupape d'échappement d'eau 57 s'ouvre automatiquement ainsi que les robinets 58 et 59. L'eau tombe sur les écheveaux par les tubes d'arrosage 60, placés au-dessus de chaque paire de rouleaux. L'eau de lavage s'écoule par le tube 61, le lavage terminé, les deux robinets 58 et 59 se ferment, les rouleaux de compression 53 à 56 chassent du fil l'excès d'eau avec levier 31 la roue 27 avec la roue 24. Les chariots 16 et 15 se meuvent alors en arrière et le fil est détendu. Les rouleaux de compression sont soulevés automatiquement par le mouvement de recul des chariots, on peut retirer le fil mercerisé et en remettre de nouveau.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Teinture de tissus mélangés de fibres animales et végétales au moyen de colorants soufrés** [*Manuf. lyon.*] (B. F. 316243, 25 nov. 1901-13 mars 1902).

Dans un bain contenant par litre :

5 gr. de noir immédiat V extra,
5 gr. de sulfure de sodium,
5 gr. de carbonate de soude,
7 gr. de glycose et
30 gr. de sel ordinaire,

on passe un tissu composé de parties égales de laine et de coton pendant une heure environ à 80°; puis on lave à fond et on avive dans un bain faiblement acide. Pour finir, on rince avec une solution étendue d'acétate de soude et on sèche.

Teinture au moyen de couleurs contenant du soufre [*Weiler-ter-Meer*] (B. F. 315723, 8 nov 1901-18 fév. 1902).

Les pièces teintes avec les colorants soufrés ont toujours des lisières mal unies. Les auteurs du brevet remédient à cet inconvénient en arrosant continuellement le bord de ces lisières, soit avec de l'eau, soit avec le bain de teinture dilué et froid. De la sorte la teinture avec le jigger deviendrait pratique pour les colorants soufrés.

TEINTURE : MACHINES. — **Appareil pour teindre, imprimer, blanchir, laver et soumettre à d'autres traitements analogues les matières textiles** [*Schirp Paul*] (B. F. 313137, 16 sept. 1901-26 janv. 1902).

Le récipient 1, pour les articles en traitement, est porté par le châssis 2, 3, 4, de manière à pouvoir être amené au-dessus de la cuve 5, contenant le bain de teinture (fig. 1 et 3), ou à pouvoir en être

écarté (fig. 2 et 4), ainsi qu'à pouvoir être élevé ou abaissé suivant les besoins, tout en tournant simultanément autour d'un axe horizontal, quel que soit le degré d'élévation.

Le soulèvement et l'abaissement s'effectue à l'aide d'un cylindre à pression hydraulique 6, dont le piston 7 est guidé dans son mouvement et est formé à son extrémité supérieure par un coussinet 8, destiné à recevoir les tourillons 9, fixés au récipient 1.

La rotation du récipient 1 s'effectue par l'un des tourillons muni d'un engrenage à roues dentées 10, 11, mis en action par la manivelle 12. L'axe 13, qui

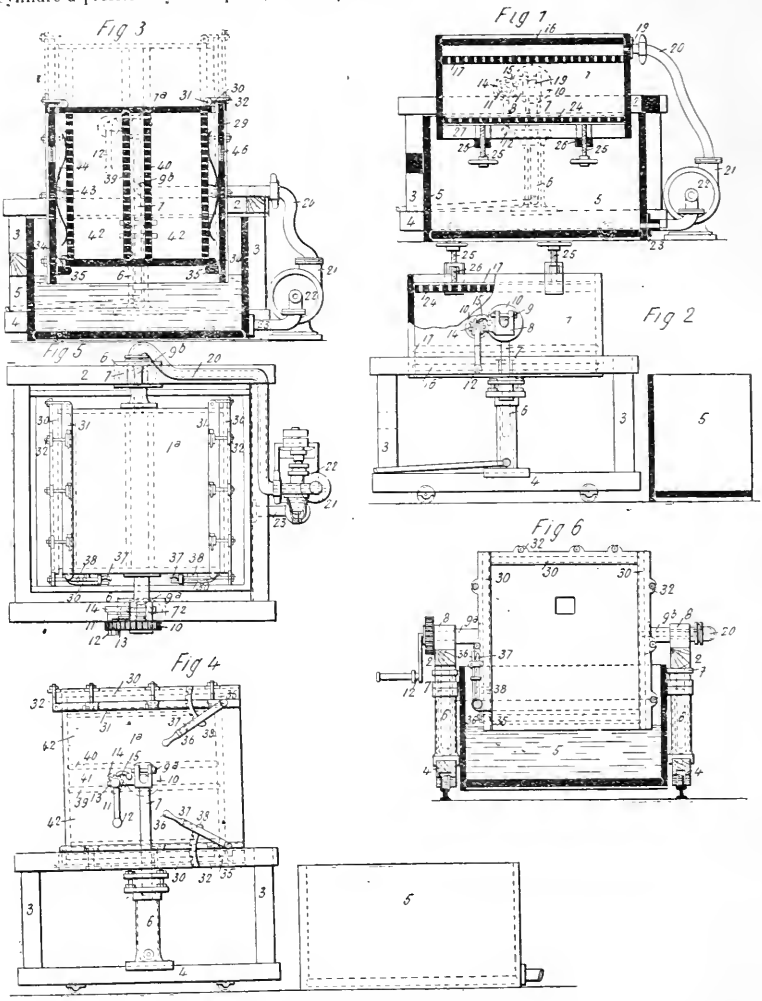


Fig. 94. — Appareil pour teindre, blanchir et laver.

1, coupe verticale; 2, vue en bout; 3, coupe verticale d'une variante; 4, vue en bout de cette variante; 5, vue en dessus de 3; 6, coupe en partie de 3.

porte la roue dentée 11 et la manivelle 12, est également logé dans la tête du piston compresseur 7, ce qui fait qu'elle participe au mouvement de montée et de descente du récipient contenant les articles en traitement.

Un rochet 14, monté sur l'axe 13, et combiné avec un rochet 15 empêche, lorsque ce dernier engrène, toute rotation automatique.

Le récipient est une cuve, rectangulaire ou circulaire, ouverte à une hauteur convenable au-dessus du fond plein 16, d'un fond à claire-voie 17. C'est dans la chambre 18, ménagée entre les deux fonds, que débouche la tubulure 19 à laquelle on peut raccorder, au moyen d'un tuyau 20, le tuyau de refoulement 21 de la pompe 22 qui sert à mettre le bain en circulation, tandis que le tuyau d'aspiration 23

de cette pompe débouche dans la cuve 5 qui contient le bain.

On applique sur le contenu du coffre 1, placé sur le fond à claire-voie 17, un couvercle détaché également à claire-voie 24 que l'on peut abaisser ou appuyer fermement sur le contenu du coffre 1 au moyen des vis de serrage 25 et des traverses 26; comme le montre le dessin, on applique ici de préférence une bande 27 qui sert à répartir la pression sur une plus grande surface du couvercle 24.

L'introduction des articles dans le coffre 1 et leur retrait s'effectue dans la position de la figure 2, qui permet également d'introduire et d'inspecter commodément le bain.

Après rechargement et mise en place du couvercle à claire-voie 24, le récipient 1 est glissé sur la cuve 5 et tourné ensuite de 180° de manière que son côté ouvert soit dirigé vers le bas, puis finalement on le descend dans la cuve contenant le bain.

A ce moment, on fait fonctionner la pompe et la circulation du bain commence.

Lorsque l'opération de teinture est complètement achevée, on retire le récipient contenant les articles en traitement hors de la cuve contenant le bain, on le tourne ensuite et on procède à sa vidange et à son rechargement pour recommencer une nouvelle opération.

Dans ce second modèle, tout accès de l'air dans le récipient contenant les articles en traitement est rendu absolument impossible, de sorte que tout danger d'oxydation se trouve complètement écarté.

Une machine à teindre mécaniquement les textiles en écheveaux [*Dittmar.*] (B. F. 315658, 6 nov. 1901-15 fév. 1902).

Dans un bac à teindre A, est placé un cadre métallique B, inoxydable, sur lequel sont fixés, sur la partie supérieure E et inférieure E', les bâtonnets démontables a, b, c, d, e, f, g, et $a', b', c', d', e', f', g'$, porteurs d'écheveaux.

La partie inférieure E, du cadre, est mobile et glisse sur les montants d'angle 1, 2, 3, 4; son écartement variable des bâtonnets, permettant de teindre les écheveaux de différentes longueurs.

Le mouvement d'ascension de la partie inférieure du cadre, est obtenu avec les leviers F et F' compo-

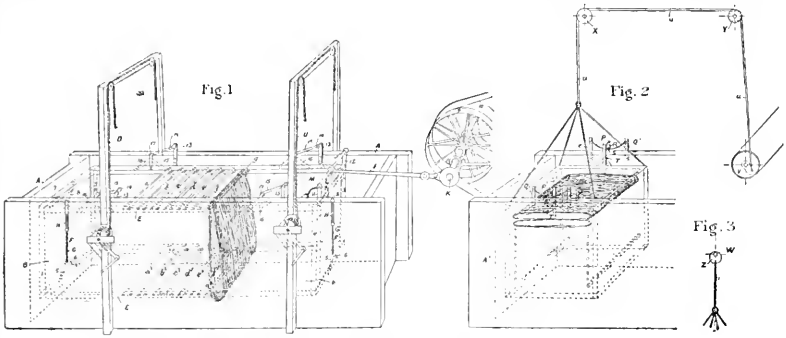


Fig. 95. — Machine à teindre les écheveaux.

1, écheveaux placés verticalement; 2, écheveaux placés horizontalement.

sés d'une tige filetée G, reliée par les tringles 5 et 6 à la partie inférieure du cadre et vissant dans un fourreau fileté H, relié par les tringles 7 et 8 à la partie supérieure E du cadre B; en vissant ou en dévissant la tige filetée G, on rapproche ou écarte le cadre et les bâtonnets, ce qui permet de teindre des écheveaux de différentes longueurs.

Le mouvement d'oscillation est obtenu au moyen de la bielle i, fixée à la manivelle j, calée sur l'axe k des poulies de commande 9 et 10, et venant saisir par le crochet L la tringle M fixée au centre B, par les supports 11 et 12.

Quatre tiges 13, munies chacune à leur extrémité supérieure d'un tourillon 14, sont fixées sur les parois du bac A.

Un levier 15, relié au cadre B par le support 16, pivote autour du tourillon 14 de la tige 13.

Lorsque la bielle I imprime au corps un mouvement de va-et-vient, ce dernier oscille entraîné par les leviers 16, solidaires des supports 16; on obtient de cette façon un mouvement oscillant, très doux, forçant les écheveaux à se déplacer sur les bâtonnets.

Les écheveaux, au lieu d'être placés verticalement (fig. 1), peuvent l'être horizontalement (fig. 2); le résultat est le même, le mouvement oscillant du cadre mobile peut être remplacé par un mouvement de monte et baisse obtenu par un câble u, relié d'une part au cadre mobile, d'autre part à la bielle V, et l'enroulant sur des poulies X, Y (fig. 2), ou encore au moyen d'un excentrique Z, fixé sur l'axe W (Voy. fig. 3).

Pour charger ou pour décharger la machine, il suffit simplement de relever le cadre B hors du bac A, au moyen des roulettes N et câbles O, et l'on retire alors les bâtonnets.

Perfectionnements apportés aux laveuses mécaniques d'écheveaux [*Eck et Becker*] (B. F. 314712, 4 oct. 1901-10 janv. 1902).

On dispose les écheveaux a séparément sur des rouleaux de conduite spéciaux b qui peuvent tourner librement sur des arbres communs d prévus dans le lavoir c. Des peignes e f, dont les dents s'engagent entre les écheveaux, assurent le passage sur le rouleau correspondant b. Les machines peuvent être munies de un ou deux systèmes de rouleaux b.

Par suite de la faible résistance des divers rouleaux, la tension est très faible, de là il résulte un

·avage plus rigoureux et une marche plus facile de la machine.

Pour économiser l'eau à laver, le lavoir est divisé en plusieurs compartiments, par exemple en trois, dont les cloisons *g* et *h* sont parallèles aux parois du lavoir et sont munies, à un certain niveau, d'ouvertures de trop plein *i*. L'eau fraiche est introduite

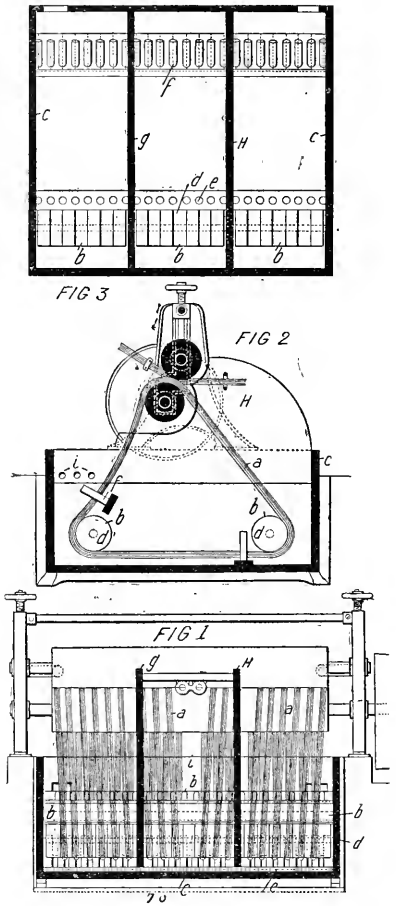


Fig. 96. — Laveuse mécanique pour les écheveaux.

1, coupe verticale longitudinale; 2, coupe verticale transversale; 3, coupe horizontale.

dans le compartiment du milieu, puis elle passe aux deux compartiments latéraux, d'où on la laisse écouler.

IMPRESSION. — **Application d'hydrosulfites à la production de réserves blanches ou colorées sur soie, mi-soie et coton** [*Badische*] (B. F. 315997, 16 nov. 1901-4 mars 1902).

1. — *Réserve blanche sur tout-soie.*

Imprimer sur la soie une pâte composée de :

840 gr. d'épaississant à la gomme,
10 — d'ammoniaque et
150 — d'hydrosulfite de zinc et de sodium du commerce.
1000 gr.

Après l'impression, sécher, puis plaquer au foulard :

a. *Avec des colorants acides*

Dissoudre en chauffant :

30 gr. de violet acide 7B et
20 — de vert Neptune S dans
750 c.c. d'eau. Y introduire
150 gr. d'épaississant à la gomme, puis ajouter
50 — d'acide acétique à 6° B.
1000 gr.

b. *Avec des colorants basiques* :

Dissoudre en chauffant :

10 gr. de violet méthyl B extra et
10 — de vert diamant B, dans
750 c.c. d'eau. Introduire
150 gr. d'épaississant à la gomme, puis ajouter.
50 — d'acide acétique à 6° B.
1000 gr.

Après avoir passé au foulard, sécher à chaud, vaporiser — sans pression — pendant une demi-heure à une heure et rincer soigneusement.

2. — *Réserve de couleur sur soie.*

Imprimer sur la soie une des pâtes composées comme suit :

Dissoudre, en chauffant :

a. 30 gr. de jaune quinoléine extra (la marque extra soluble dans)
50 c.c. d'eau, additionnée de
770 gr. d'épaississant à la gomme.
Après refroidissement y introduire
150 gr. d'hydrosulfite sodico-zincique.
1000 gr.

b. 15 gr. de safranine T extra,
65 c.c. d'eau,
770 gr. d'épaississant à la gomme,
150 — d'hydrosulfite de zinc et de sodium.
1000 gr.

c. 30 gr. de rhéonine A,
30 c.c. d'eau,
770 — d'épaississant à la gomme,
150 — d'hydrosulfite de zinc et de sodium.
1000 gr.

d. 20 gr. d'écarlate d'induline,
50 — d'acétine J.
10 c.c. d'eau,
770 gr. d'épaississant à la gomme,
150 — d'hydrosulfite de sodium de zinc.
1000 gr.

Pour la suite, se reporter à 1 (*a* et *b*).

3. — *Réserve blanche sur soie et coton.*

Incorporer :

10 gr. d'ammoniaque et
200 — d'hydrosulfite de zinc et de sodium dans
790 — d'épaississant à la gomme.
1000 gr.

Après l'impression, sécher, puis plaquer au foulard avec des colorants basiques ou substantifs.

a. Dissoudre en chauffant :

10 gr. de violet méthyle B extra et
5 — de vert diamant B dans
50 — d'acétine J et
300 — d'acide acétique à 6° B.

Ensuite y incorporer

120 — d'épaississant à la gomme, puis ajouter, après refroidissement,
60 — de tannin, dissous dans
60 — d'acide acétique à 6° B., et
395 — d'eau.

1000 gr.

b. Comme *a*, mais sur écru.

Plaquer, puis sécher à chaud, vaporiser pendant 1/2 à 1 heure — sans pression — passer en émétique, rincer et savonner légèrement.

c. Dissoudre, à chaud :

10 gr. de bleu oxamine 3 R dans
820 c.c. d'eau,
150 gr. d'épaississant à la gomme 1 : 1 et
20 — de sulforicinate 1°.

1000 gr.

Pour plaquer, on se sert de la solution refroidie, on sèche, puis vaporise pendant une heure, sans pression, et on rince à fond.

4. — *Réserve blanche sur coton.*

Introduire, en agitant :

10 gr. d'ammoniaque et
200 — de pâte d'hydrosulfite de zinc et de sodium du commerce dans
790 — d'épaississant à la gomme.

Imprimer, sécher, puis plaquer au foulard avec des colorants soufrés.

Dissoudre en chauffant :

a. 100 gr. de noir cryogène BNC,
100 — de sulfure de sodium et
75 — de soude calcinée, dans
625 c.c. d'eau. Après refroidissement, ajouter
100 gr. d'eau à la dextrine, à 25 %.

1000 gr.

b. 100 gr. de bleu pur immédiat.

c. 100 gr. de brun cryogène G.

d. 100 gr. d'indigo catigène B.

e. 100 gr. de brun cryogène.

Plaquer, puis sécher à chaud et vaporiser sans pression pendant un quart d'heure à une heure, suivant le cas, et savonner légèrement.

5. — *Réserve de couleur sur coton.*

Dissoudre, en chauffant :

50 gr. de primuline dans
190 c.c. d'eau et
600 gr. d'épaississant à la gomme.

Après refroidissement, y incorporer

10 gr. d'ammoniaque et
150 — d'hydrosulfite de zinc et de sodium.

1000 gr.

Imprimer, sécher, puis plaquer au foulard avec des colorants soufrés, par exemple, l'indigo catigène B. — Sécher, vaporiser et rincer.

Procédé d'impression de l'indigo [*Usines du Rhône*] (B. F. 316121, 22 nov. 1901-8 mars 1902).

Ex. : La couleur à imprimer est préparée ainsi :

10 gr. cétone *o.*-nitrophényllactique.
110 c.c. acide acétique 40 %.
40 — d'eau.
150 gr. épaississant
Soit 33 gr. cétone au litre.

La proportion d'acide acétique peut varier dans de grandes limites. Le mélange est imprimé, le tissu séché, puis passé par une solution de soude caustique de 15 % qui développe l'indigo.

Matières textiles imprimées avec véhicules parfaitement résistantes de pigments dans la couche d'impression [*Englische wallenwaaren-Manufaktur*] (B. F. 316229, 25 nov. 1901-13 mars 1902).

Les véhicules de pigments possédant la propriété de donner la couche d'impression résistante et flexible supportant les influences mécaniques, l'action de liquides, savons, alcalis, acides, etc., sont :

Les sels métalliques des acides sébacique ou résineux, ou les dérivés à radical acide organique de l'albumine, ou le caoutchouc modifié par chauffage avec des huiles siccatives, ou encore la gutta-percha traitée de la même façon.

Les sels métalliques de l'acide sébacique ou résineux sont dissous, à froid ou à chaud, dans des dissolvants appropriés : huiles volatiles et non volatiles, benzine, chloroforme, sulfure de carbone, éther, acétone, etc.

On tient la concentration de la solution entre 5 à 20 %.

Le dérivé-acétyl de l'albumine se distingue d'autres corps albumineux par sa solubilité. La solution est maintenue entre 5 et 25 %.

Pour enlever au caoutchouc ou à la gutta-percha leur viscosité, afin de les rendre aptes à la liaison de couches tenaces, on les divise finement et chauffe, pendant un temps relativement long, avec de l'huile de lin de façon à subir, comme on sait, une décomposition. La solution d'huile de lin contient 2 à 20 % de caoutchouc.

Perfectionnements apportés à la préparation et à l'emploi de couleurs pour l'impression chimique des tissus et d'autres matières textiles [*Jocham*] (B. F. 316985, 17 déc. 1901-22 avr. 1902).

Ce procédé consiste dans l'emploi, pour la préparation des couleurs d'impression, de substances épaississantes qui possèdent, comme l'agar-agar et la colle, la propriété de transformer la solution de matières colorantes, de mordants ou de matières auxiliaires en gelées, qui ne cèdent les matières épaissies que très difficilement, c'est-à-dire très lentement à l'eau froide, tandis qu'elles leur permettent, au passage à la vapeur ou simplement au chauffage, de pénétrer facilement dans le tissu imprimé.

Obtention de dessins mats ou brillants sur tous tissus textiles ou métalliques [*Boyeux*] (B. F. 314652, 2 oct. 1901-9 janv. 1902).

Ce procédé consiste en principe à faire subir au tissu une opération de polissage ou lustrage pendant que ce dernier repose sur une planche ou sur un cylindre gravés, d'où il résulte que toutes les parties

du tissu qui étaient en contact avec les reliefs de la planche gravée sont lustrées et brillantes et se détachent nettement du fond naturel du tissu.

Les dessins de la planche gravée peuvent indifféremment être réservés en relief ou en creux; dans le premier cas le tissu traité comme ci-dessus comportera des dessins brillants sur le fond naturel du tissu, tandis que dans le second cas le fond sera brillant et les dessins se détacheront en mat. On pourra également dans certains cas combiner ces deux effets.

Procédé d'impression à l'aide des colorants soufrés [*Bayer*] (B. F. 315230, 21 oct. 1901-27 janv. 1902).

Emploi des rouleaux en nickel ou des rouleaux en cuivre nickelés pour l'impression des couleurs soufrées.

Brevet d'une validité très discutable.

Perfectionnements apportés au broyage ou impression en poudre d'or, d'argent, etc. [*Hooley*], (B. F. 317078, 20 déc. 1901-28 avr. 1902).

On applique sur la surface d'impression de la forme, du cliché ou du cylindre, chauffée de façon convenable, du bronze d'or, d'argent, etc., en poudre et on enduit la surface du carton ou autre matière qu'il s'agit de bronzer, d'un vernis ou autre substance capable de fondre sous l'action de la chaleur dégagée par la forme, cliché ou cylindre et on fait ainsi adhérer, suivant le dessin à reproduire, la poudre qui s'y trouve, au carton ou autre matière, aux endroits voulus.

On enduit la surface imprimante de la forme, du cliché ou du cylindre chauffé, avec de l'huile, de la cire ou substance analogue, avant de la recouvrir de bronze en poudre.

Procédé pour faire sur étoffe des carreaux ou autre dessins par impression [*Mills*] (B. F. 314657, 4 oct. 1901-9 janv. 1902).

On imprime de chaque côté de l'étoffe blanche une rayure noire, de façon que les raies d'un côté croisent celle de l'autre. Après grattage de l'étoffe, les carrés résultant du croisement de deux raies noires sont franchement noires, le croisement des raies blanches donnera du blanc et les points intermédiaires du gris.

Extraordinaire comme invention!

Procédé de réservage dans les tissus teints avec des colorants soufrés [*Bayer*] B. F. 317145, 23 déc. 1901-30 avril 1902).

On imprime sur le tissu une pâte contenant un sel métallique formant un hydroxyde insoluble par l'action du sulfure. Ce précipité insoluble reste sur la fibre et empêche le coton de fixer le colorant aux endroits réservés. Ex.: On imprime une pâte de 22 gr. sulfate d'alumine, 24 gr. china-clay, 25 gr. eau et 40 gr. solution de gomme. On sèche et teint en bain froid ou tiède de colorant soufré.

Impression sur fibres végétales des colorants contenus dans notre brevet 309503 **de mars 1901 et de son addition du 10 juillet 1901** [*Badische*].

Application du procédé du brevet principal (Voy. *R. G. M. C.*, p. 51) aux colorants jaune et vert de l'addition du 19 déc. du B. F, 309503.

APPRÊTS-MACHINES. — **Perfectionnement aux calandres à gaufrer** [*Joh. Kleinewefers et Sohne*] (B. F. 314005, 4 sept.-18 déc. 1901).

Dans les calandres à gaufrer, l'ensemble des rouleaux se compose d'un cylindre métallique gravé (a) et d'un contre-rouleau (b) revêtu d'une garniture en papier ou en coton.

Afin que la pression ne déforme pas le contre-rouleau de dessous, il est nécessaire que ce dernier soit toujours d'un très fort diamètre.

Mais la construction des contre-rouleaux à papier avec un diamètre suffisamment grand, revient à un prix relativement élevé, et on a intérêt à réduire ces frais.

Pour cela en dessous, du contre-rouleau à papier, nous disposons, à cet effet, un rouleau additionnel (c) muni d'un axe, de diamètre tel que ce rouleau, grâce à la résistance qu'il oppose, empêche absolument le tout de s'infléchir. Ce rouleau additionnel est entouré de caoutchouc, et sa disposition a pour conséquence de n'exiger qu'un rouleau additionnel pour chaque calandre à gaufrer, et permet de donner, comme par le passé, un fort petit diamètre au contre-rouleau à papier (b). Étant donné que, ainsi qu'il a été dit, chaque cylindre gravé doit avoir son rouleau à papier (contre-rouleau) spécial, le diamètre de tous les contre-rouleaux nécessaires à une calandre peut être, dans son essence, bien diminué, de sorte que l'économie qu'on réalise par l'adaptation d'un seul rouleau additionnel devient très considérable.

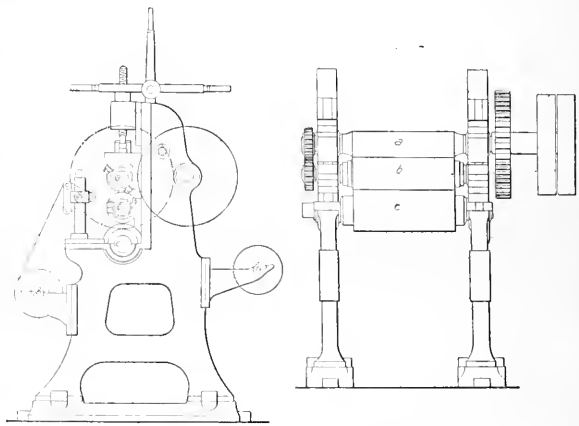


Fig. 97. — Calandre à gaufrer avec rouleau additionnel de soutien.

Il est nécessaire que le rouleau additionnel de dessous ait sa surface enveloppante élastique, parce que dans le cas contraire l'empreinte négative du relief du cylindre gravé sur le contre-rouleau correspondant se trouverait écrasée.

Encolleuse pour soies grèges [*Jacob*] (B. F. 314810, 13 août 1901-15 janv. 1902.

A, récipient contenant l'apprêt sur lequel est fixé le tube obturateur B' dans lequel se déplace le tube B muni d'une manette qui, lorsque celle-ci se

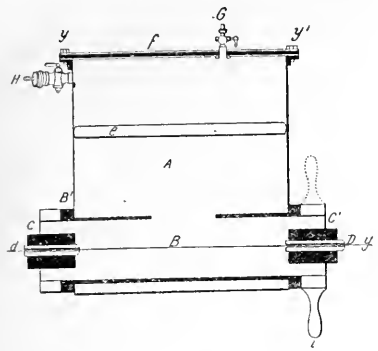


Fig. 98. — Encolleuse pour soie grège.

trouve dans la position de la figure, permet de faire coïncider les deux orifices pratiqués dans les tubes B et B', ceux-ci pour l'entrée de l'apprêt, et, lorsque cette manette se trouve levée dans le sens du pointillé, intercepte le liquide, ce qui permet de repasser le fil dans les tubes de filature lorsque ceux-ci viennent à se boucher ; C et C', douilles en caoutchouc supportant les tubes de filature dans lesquels passe le fil à encoller ; D et D', tubes de filature répartissant l'apprêt sur le fil ; E, planchette mobile se déplaçant de haut en bas par l'action de l'air arrivant en H, ce qui permet à l'apprêt de remplir régulièrement l'obturateur B, E, couvercle jointé et boulonné muni d'un robinet de purge d'air lorsqu'on veut arrêter le fonctionnement de l'appareil ; G, robinet de purge d'air ; H, robinet d'arrivée d'air ; I, manette de l'obturateur permettant d'ouvrir ou de fermer celui-ci ; *y* et *y'*, boulons de serrage du couvercle ; O, orifice pratiqué pour l'entrée de l'apprêt.

Perfectionnements aux appareils à cuire les produits liquides tels que les colles pour apprêt [*Charles Biederichs*] (B. F. 315685, 6 nov. 1901-17 févr. 1902).

La vapeur arrive par une tubulure C, terminée par un ajutage D, qui pénètre dans un cône E, lequel débouche dans le récipient A ; un conduit F qui peut être fermé par un robinet G, permet la communication entre le récipient et une chambre H, se raccordant à la base du cône E. La chambre H se raccorde à sa partie inférieure soit à une tubulure simple, munie d'un robinet L (fig. 1 *bis* et 2), soit à une tubulure simple, munie d'un robinet K, L, comme fig. 1.

Le mélange d'eau, fécule ou autres ingrédients, est préparé dans un récipient en communication avec la tubulure du robinet K et à son niveau. Les robinets L et G étant fermés, on ouvre le robinet C ; la vapeur passant par l'ajutage D produit une raréfaction dans la chambre E et le mélange est aspiré ; ce liquide étant obligé de passer par l'espace annulaire existant entre l'ajutage D et le cône E, il se produit un brassage énergique des ingrédients mélangés à l'eau, en même temps que le mélange s'échauffe par le contact avec la vapeur. Lorsque toute la quantité de mélange froid nécessaire est aspirée, on ferme K et on ouvre G, il s'établit un courant du liquide entre l'intérieur du récipient A et la chambre H, et on maintient cet état de choses jusqu'à cuisson complète de la colle. Lorsque la cuisson est terminée, on ferme la vapeur en C et on laisse couler la colle par le robinet L.

Le récipient ouvert est (fig. 2) séparé en deux compartiments M et N, par une cloison ayant à sa partie inférieure une ouverture O, pouvant être obturée par une vanne P, mue par un arbre à vis S et une manivelle T. A la partie supérieure de cette cloison est fixé un écran V, comportant une région horizontale se recourbant vers le bas comme l'indique le dessin.

On prépare le mélange d'eau et d'ingrédients directement dans le compartiment M, la vanne P étant fermée et G ouvert, on introduit la vapeur par C,

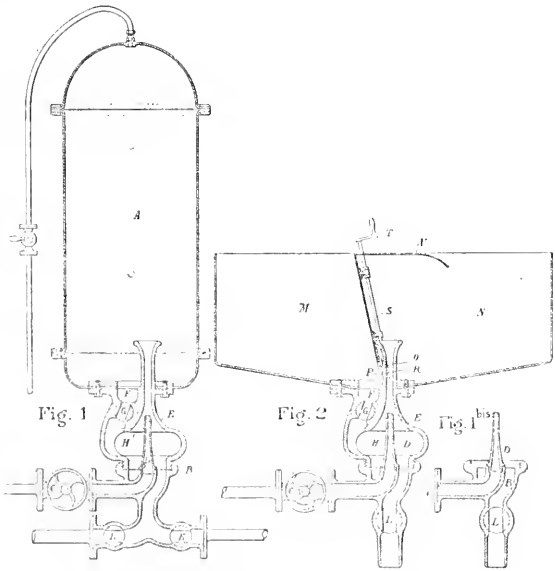


Fig. 99. — Appareil à cuire les colles pour apprêts.
1, appareil fermé ; 2, appareil ouvert ; 1 *bis*, variante de construction.

le mélange aspiré par le vide produit en D se rend du compartiment M dans le compartiment N, en passant par le robinet G, la chambre H et l'éjecteur ; l'écran V placé au-dessus de l'éjecteur est destiné à empêcher les projections du mélange chassé par

celui-ci. Lorsque M est prêt d'être vidé, on établit la communication entre les compartiments M et N par la vanne P et le mélange continue à circuler par l'éjecteur en subissant un brassage énergique et un échauffement constant, par suite du contact avec la vapeur. On arrête l'admission de celle-ci lorsqu'on juge la cuisson suffisante, ce qui est facile à constater en prélevant un échantillon. La colle s'écoule par le robinet L.

Fouleuse à rouleaux [*L.-Ph. Hemmer*] (B. F. 315508, 28 oct. 1901-4 fév. 1902).

La fouleuse avec deux ou plusieurs paires de rouleaux l'une derrière l'autre est connue, mais non le canal entre ces deux paires.

L'étoffe est tirée par la deuxième paire de rouleaux sur la partie inférieure c du canal; c sert en même temps comme racleur du rouleau inférieur a; la partie supérieure d du canal sert aussi comme racleur du rouleau supérieur a.

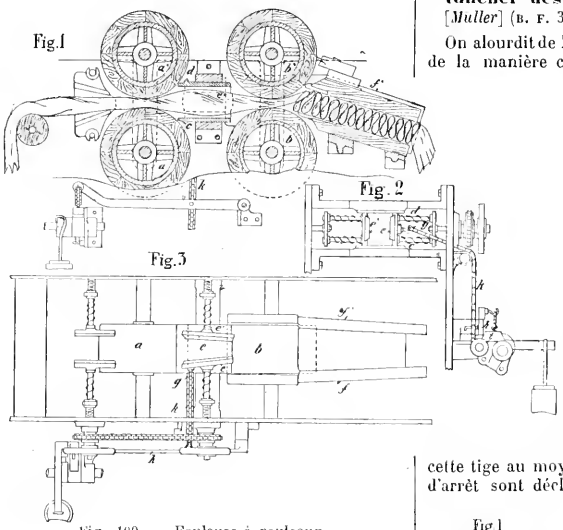


Fig. 100. — Fouleuse à rouleaux.

Les parois latérales e, $é$ du canal se placent plus ou moins loin l'une de l'autre des ressorts à boudin, selon la façon dont on veut presser l'étoffe; leur surface intérieure est garnie de plaques de verre.

Avec les fuseaux à vis on déplace les parois e, $é$ pour étrécir ou élargir le canal. Aussi peut-on presser l'étoffe dans une direction verticale jusqu'au racleur (d). Par cette pression, l'étoffe sera refoulée plus à largeur, les plis se changent, et son feutrage sera plus lisse, ce qu'on ne peut pas atteindre par la pression et le frottement des rouleaux seulement.

Il arrive souvent que les rouleaux à cause de la grande humidité glissent sur l'étoffe au lieu de la transporter, ce qui est nuisible; or, pour enlever la plus grande partie de l'eau et la pression des parois e, $é$ contre l'étoffe, la deuxième paire de rouleaux transporte l'étoffe sans glissement.

Par la pression des parois e, $é$, on peut aussi conserver autant que possible la longueur des pièces d'étoffe parce que le tirage de la deuxième paire de rouleaux donne un étirage.

Pour éviter d'endommager l'étoffe par un passage trop étroit du canal et un transport trop lent de l'étoffe, un crochet g est adapté à une paroi e du canal, laquelle est réunie avec un levier h par une chaine k si bien que dans une certaine position de la paroi e le levier h et avec lui le loquet i sera levé et la machine s'arrêtera.

La pression d'un canal à coulisse au milieu de deux paires de rouleaux permet de tenir les parois de l'appareil de refoulement et de sortie f, f plus étroitement réunies l'une à l'autre.

Procédé pour donner aux tissus demi-soie par la teinture en pièces, l'aspect et le toucher des tissus teints en écheveaux [*Muller*] (B. F. 315642, 5 nov. 1901-15 fév. 1902).

On alourdit de la soie écrue, non moulinée (grège) de la manière connue, on la tisse avec du coton brut, ou teint au préalable, après quoi on teint ce tissu en pièce.

Dispositif servant à faire passer les coutures des pièces pendant le calandrage [*J.-P. Bemberg, Baumwool-Industrie Gesell.*] (B. F. 315377, 26 oct. 1901-3 févr. 1902.

A est le cylindre inférieur de la calandre et B le cylindre supérieur. C'est la bague courant sur le cylindre; DD sont les coins qui s'équilibrent respectivement; EE sont les dispositifs d'arrêt à ressort dont les cliquets sont reliés rigidement entre eux par la tige F.

Par la rotation imprimée à cette tige au moyen du levier G, les deux dispositifs d'arrêt sont déclanchés et les coins sont mis en

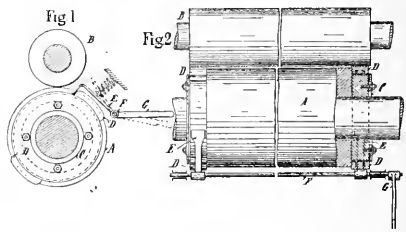


Fig. 101. — Dispositif pour faire passer les coutures des pièces pendant le calandrage.

1, vue de côté; 2, vue en dessus, partie en coupe.

liberté, ce qui leur permet de pénétrer entre les cylindres et de les écarter l'un de l'autre.

Après le passage de la couture, on lâche le levier G et les coins sont de nouveau retenus.

Machine à plier les tissus [*Dauvergne*] (Add. du 17 oct. 1901-31 janv. 1902 au B. F. 277110).

Emploi d'une règle sans encoches combinée avec une pince longitudinale sans interruptions, qui couvre entièrement le pli formé par l'étoffe. Cette règle étant constituée par deux flasques mobiles

dont la flasque supérieure se démasque quand la règle retombe sur l'étoffe et la flasque inférieure de la règle qui vient de former le pli. Cette règle sans encoche fonctionne sans contre-pinces.

Système d'appareil muni d'un tambour mesureur et d'un compteur pour mesurer, enrouler et dérouler des produits manufacturés [*Staib*] ((B. F. 341763, 7 oct. 1901-13 janv. 1902).

Conformément au dessin, l'étoffe ou autre article est placée par couches sur la planche *a*, ou appliquée, lorsqu'elle est déjà enroulée, sur la bande *b* logée des deux côtés dans les montants *c*, *c*.

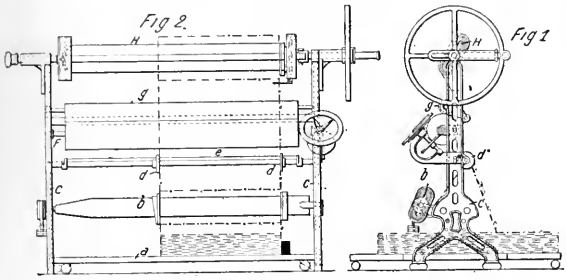


Fig. 102. — Appareil à tambour mesureur avec compteur pour mesurer et enrouler les étoffes.

L'étoffe passe de là sur le cylindre de guidage muni de disques *d*, *d*, où elle peut être tendue au moyen d'un tendeur *e*, pour se rendre ensuite au tambour mesureur *f*. On monte sur l'axe de ce tambour une fusée venant en prise avec une roue hélice ou roue de fusée qui met en mouvement le compteur des mètres, ce qui donne la longueur exacte en mètres et en centimètres du tissu qui a déjà passé par l'appareil.

En quittant le tambour mesureur, le tissu passe sur le rouleau ou cylindre de guidage *g* et s'enroule ensuite sur la bande *h* avec ou sans intercalation de planchettes et de feuilles de carton.

Procédé de décoration des tissus basé sur un épaillage chimique partiel par impression [*Roussel*] (B. F. 316110, 20 nov. 1901-7 mars 1902.

S'il s'agit d'un tissu laine et coton, on imprime le dessin au moyen d'une solution d'acide sulfurique à 8°, on incinère ensuite le coton par la chaleur, de sorte qu'il n'en existe plus aux endroits imprimés; après quoi on teint à la façon ordinaire et on obtient alors des dessins de nuances unies, tandis que les parties non imprimées donnent des tons différents par la composition de la laine et du coton.

L'impression du dessin et l'incinération de la matière végétale peuvent se faire après la teinture, au lieu de se faire avant.

Nouvel apprêt pour étoffes destinées à la fabrication des fleurs et des feuillages [*Rochet et Girandeau*] (B. F. 314353, 29 août-27 déc. 1901).

Cet apprêt est à base de gutta-percha, matière qui donne à l'étoffe de la souplesse et de la tenue, et lui fait garder effets du gaufrage, et lui donne une certaine résistance à l'humidité, tout en agglomérant plus solidement les matières auxiliaires.

Le tissu apprêté, comme à l'ordinaire, est placé sur un cadre de manière qu'il soit bien tendu dans tous les sens et présente une surface bien unie.

Alors on l'enduit avec la solution suivante :

50 gr. de gutta-percha sont dissous dans un litre d'essence. On dissout ensuite 200 gr. d'amidon pour un litre d'essence, puis on mélange moitié par moitié.

L'étoffe enduite est saupoudrée avec un tamis très fin, avant que l'enduit soit sec, d'une couche de fécule. On sèche, puis secoue, afin de faire tomber la fécule en excès. L'étoffe est alors prête pour la teinture et l'impression.

Jusqu'alors la fécule n'a été employée qu'après la teinture, pour donner le retlet blanchâtre, alors qu'ici on l'emploie avant, ce qui permet de la colorer comme l'étoffe elle-même.

Procédé de décoration des étoffes [*Jacquemin*] (B. F. 315686, 6 nov. 1901-17 fév. 1902.

On décolore au moyen des divers hypochlorites pour l'enlèvement de la couleur en certains points des étoffes et sa transformation en une ou des teintes différentes; les parties décolorées forment dessin sur le fond resté intact.

On peut aussi appliquer des couleurs diverses sur certaines des régions décolorées par un ou plusieurs hypochlorites différents.

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES MATIÈRES *des séances du Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse* (octobre 1866, novembre 1900), par M. ALBERT SCHEURER, 1 vol. de 186 pages, 1902.

Cette table est formée par la fusion des deux tables déjà établies par M. Albert Scheurer, l'une allant de 1866 à 1890, l'autre allant de 1890 à 1900.

Ce consciencieux travail sera très utile aux chimistes qui ont souvent à consulter le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, source précieuse de documents relatifs aux industries tinctoriales.

CORRESPONDANCE

A Monsieur le Directeur de la *Revue générale des matières colorantes.*

Cher monsieur,

En lisant la note nécrologique que M. Maurice Prud'homme a bien voulu consacrer à la mémoire de mon frère Oscar Scheurer, et le petit article dans lequel vous publiez la recette du premier rouge d'application, je relève deux erreurs de dates que je me permets de vous signaler et dont ma mauvaise écriture doit être la seule cause :

La recette du rouge d'alizarine, ou plus exactement du rouge d'application créé par mon frère, date de 1865.

L'adjonction d'une pompe à plongeur aux cuves de blanchiment sous pression, pour activer la circulation des lessives, date de 1862.

Veuillez agréer, etc.

ALBERT SCHEURER.

ENCYCLOPÉDIE UNIVERSELLE DES INDUSTRIES TINCTORIALES

ET DES INDUSTRIES ANNEXES

TEINTURE — IMPRESSION — BLANCHIMENT — APPRÊTS

Publiée sous la direction de M. Jules GARÇON.

L'*Encyclopédie universelle des Industries tinctoriales et des Industries annexes* renferme le résumé de tous les documents originaux : livres, articles et brevets en toutes langues, qui présentent quelque intérêt pour ces industries. Œuvre de bibliographie critique et analytique, elle se distingue par un caractère tout nouveau des encyclopédies ordinaires, qui sont généralement des œuvres de vulgarisation banale. Notre encyclopédie est, au contraire, l'œuvre même des savants, industriels, inventeurs, chimistes, etc., puisque ce sont leurs travaux originaux qui la constituent tout entière; notre rôle, à nous, auteur et collaborateurs de l'encyclopédie, se bornant à choisir les documents et à présenter leur résumé et leurs conclusions dans les termes mêmes dont les savants se sont servis. L'encyclopédie catalogue ces documents; elle les analyse, en extrait la substance, donne leurs conclusions. Elle poursuit le but multiple de renseigner immédiatement le lecteur sur l'objet et le contenu de tous les documents qui peuvent lui être utiles; d'en prendre une idée suffisante pour une application première; de ne pas lui laisser perdre son temps sur des sujets inutiles; et presque toujours elle lui évitera de recourir au document même qu'il peut lui être fort difficile de se procurer. — Ainsi l'*encyclopédie universelle des industries tinctoriales* procurera une aide inappréciable à tous ceux qui s'occupent directement ou indirectement des Industries tinctoriales : teinturiers, imprimeurs, blanchisseurs, apprêteurs, tout d'abord, mais aussi fabricants de produits, chimistes, conseils en matière de brevets, experts, etc. Dans notre pensée, elle doit constituer un monument unique et se poursuivre indéfiniment.

***

Principes suivis pour le choix des documents et pour la présentation de leur analyse :

1° Les principes qui guident les collaborateurs de cette encyclopédie dans le choix des documents sont :

Ne relever que les articles originaux, leurs reproductions ou traductions intégrales : ne prendre que les documents ayant un rapport direct avec les industries visées, et ne relever que les sujets spéciaux aux industries tinctoriales et aux industries annexes : teinture et impression, blanchiment et apprêts.

Par conséquent, laisser de côté tous les sujets généraux et les sujets d'ordre chimique pur; en ce qui concerne les matières textiles, prendre leurs propriétés et laisser de côté la culture, le commerce, l'industrie, les traitements préparatoires autres que le blanchiment : en ce qui concerne les matières colorantes artificielles, laisser de côté la fabrication, l'étude chimique, et ne prendre que la production sur fibre et les relations aux Industries tinctoriales.

2° Les principes qui guident les collaborateurs dans l'analyse des documents et leur présentation sont :

Donner la substance, les points importants et les conclusions (ou les revendications s'il s'agit d'un brevet) dans les termes mêmes du document analysé. Quand ce document est assez long, donner l'analyse bibliographique développée, de façon à mieux renseigner sur son contenu. — Être concis et complet. — Avoir toujours à l'esprit que le but de l'Encyclopédie est de mettre le lecteur en mesure de comprendre ce que le document renferme, de lui en donner et l'essence substantielle et l'analyse bibliographique, enfin de le renvoyer exceptionnellement au document intégral lorsque celui nécessite ce renvoi a cause de son importance absolue ou relative.

***

Le plan général de l'*Encyclopédie universelle des Industries tinctoriales et des Industries annexes* est résumé dans le tableau suivant :

Introduction. Fascicule 1 :

Principes du dépouillement. Plan général. Liste des publications dépouillées.

Fascicule 1 *bis* :

Liste des souscripteurs. Liste des collaborateurs. Bibliothèque modèle. Dictionnaire technique français, allemand, anglais. Tables chronologiques pour la correspondance des volumes et des années.

Ire Partie. Ouvrages. (Fascicules 2 à 5.)

Liste analytique des ouvrages par noms alphabétiques d'auteurs.
Liste analytique des ouvrages anonymes et des ouvrages collectifs.
Publications des fabriques.
Table méthodique des matières.

IIe Partie. Relevé analytique des publications périodiques. (Fascicules 6 à 89.)

Académies nationales (nos 6 à 20).
Sociétés savantes et Sociétés industrielles (nos 21 à 65).
Journaux de teinture (nos 66 à 73).
Revues scientifiques et Revues techniques (nos 74 à 89).

IIIe Partie. Relevé analytique des brevets d'invention. (Fascicules 90 à 98.)

Brevets français.
Brevets allemands.
Brevets américains.
Brevets anglais.
Brevets belges.
Brevets espagnols.
Brevets italiens.
Brevets suisses.
Divers.

IVe Partie. Tables générales. (Fascicules 99 et 100.)

Table générale des noms propres.
Table méthodique générale des matières.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

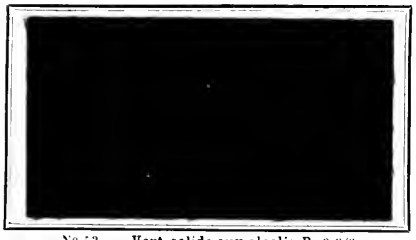
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 68 TOME VI. 1er Août 1902.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 8.

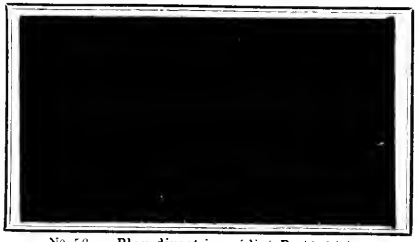


N° 53. — **Vert solide aux alcalis B** (3 0/0).

N° 54. — **Vert solide aux alcalis G** (3 0/0).

(Farbenfabriken v. F. Bayer.)

N° 55. — **Bleu direct immédiat B** (7,5 0/0).

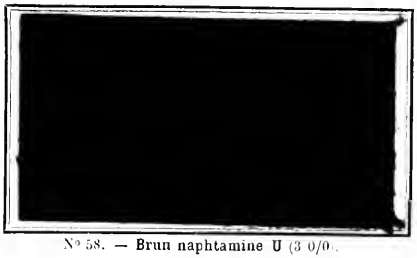


N° 56. — **Bleu direct immédiat B** (2 0/0).

(Cassella et Manuf. Lyonnaise).

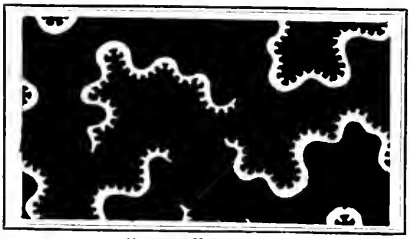
N° 57. — **Rouge métanile 3 B.**

(Bayer).



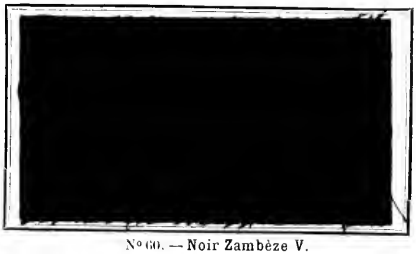
N° 58. — **Brun naphtamine U** (3 0/0).

(Kalle).



N° 59. — **Noir Diphényle.**

(Meister Lucius).



N° 60. — **Noir Zambèze V.**

(Act. Gesell. Berlin).

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 69. — Tome VI — 1er septembre 1902

LE BLANCHIMENT AU LARGE DES TISSUS DE COTON

Par M. Léon LEFÉVRE.

J'ai entendu dire souvent à Horace Kœchlin qu'il n'était pas logique de mettre aussi longtemps à blanchir les tissus de coton, quand il était facile de les dégraisser en peu de temps en les soumettant au vaporisage, imprégnés de soude. L'idée a fait son chemin et, dans ces dernières années, plusieurs appareils ont été construits et brevetés pour le blanchiment des pièces au large.

Nous ne nous arrêterons pas à celui de MM. Mather et Platt dont nous avons publié les brevets (Voir *R. G. M. C.*, **5**, 1901 p. 20 et 279) par la raison que cette maison n'a jamais répondu à plusieurs demandes de renseignements que nous lui avons adressées. Peut-être le système n'est-il pas à point, ou les constructeurs ne tiennent pas, probablement, à répandre leur invention.

Deux autres appareils ont été construits et ont donné de bons résultats en marche industrielle normale.

L'un est dû à M. Émile Welter, constructeur à Mulhouse, l'autre à MM. Carlo Rigamonti et Giovanni Tagliani, de Milan.

Appareil Welter. — Son principe repose sur la cuisson de l'étoffe (imbibée de l'alcali dégraissant ou du corps approprié) au large et sous pression, pendant un laps de temps déterminé. L'agencement de l'appareil est, en outre, combiné de façon à produire le maximum d'effet sur la fibre, avec un minimum de drogues.

L'appareil se compose d'un caisse métallique rectangulaire A (fig. 1) munie de deux parois-cloisons internes *b* et *c* qui forment, à l'avant et à l'arrière de l'appareil, deux sortes de chambres ou réservoirs distincts *d* et *e*. C'est dans ces deux chambres que l'on met en *d* le bain dégraissant et en *e* le bain de lavage. Les parois *f* et *g* sont fixées au couvercle et aussi aux parois latérales, de sorte que le dessus de la cuve constitue, avec le couvercle, une manière de cloche analogue à la cloche d'un gazomètre, vu dans la section du plus grand diamètre.

Les parois *f* et *g* ne font que plonger, à l'avant et à l'arrière, sans toucher le fond, dans les bains, de sorte qu'il y a une fermeture hydraulique des plus hermétiques. Dans le bas des compartiments *d* et *e* se trouvent des roulettes *i* et *k*; la roulette *i* sert à guider le tissu qui, après son entrée dans l'appareil, vient plonger dans le bain dégraissant, pour passer ensuite en *l*, où un foulard *j* exprime le trop plein de liquide, lequel retombe dans le bain. La pièce ainsi imbibée, est amenée sur une roulette *m* d'où elle est déposée sur des tringles métalliques mobiles. Ces tringles sont agencées de façon telle, que dans un laps de temps déterminé, il passe une quantité fixe de tissu ; puis la tringle avance au moyen d'une chaîne sans fin *q*.

Il se forme alors un pli d'environ 3 m. 200 de long, soit 6 m. 400 en tout. Ce pli formé, une seconde tringle vient s'offrir au tissu qui est ainsi entraîné au large, sans frottement, sans friction, et qui avance petit à petit, dans toute la longueur de la cuve, jusqu'à ce qu'il soit arrivé à l'extrémité de la course en m^1 pour de là, passer sur une autre roulette m^2 qui l'amène dans le bain de lavage. Il passe sous la roulette *k* pour être ensuite exprimé par les deux rouleaux en *p*, et, de là, sortir pour être mis sur les dépôts, jusqu'aux opérations ultérieures. Au fond de la cuve, il y a une série de tuyaux à ailettes *n* qui augmentent la température de la chambre et en *o* et *o'* se trouvent des tuyaux de vapeur alimentant les plaques situées à la partie supérieure. Le but de ces plaques est d'empêcher toute condensation dans le haut de l'appareil.

L'entrée de la vapeur dans la chambre du milieu se fait dans le haut, par un tuyau perforé R disposé en fer à cheval. L'air se trouve refoulé vers le bas et évacué ainsi que l'eau de condensation par les tuyaux X au moyen de robinets ou soupapes réglables.

Pour qu'il y ait une certaine pression, il faut,

naturellement, de la vapeur à quelques atmosphères. Cette vapeur n'ayant pas d'issue et se trouvant détendue dans ce grand espace, en même temps qu'emprisonnée par les bains de liquide qui sont refoulés dans les réservoirs en contact avec l'air, produit une certaine pression ; celle-ci est indiquée, sur le côté, près du bain de soude, par deux tubes en verre permettant de juger à chaque instant de la force de la pression interne. Ces tubes sont indiqués en V et V¹ ; à l'une des parois externes est fixé un thermomètre qui donne la température de l'intérieur de l'appareil. En S est un trop plein pour les eaux de lavage, de même qu'au devant de la cuve il y en a un en T, au cas où il existerait trop de pression ou trop de bain. Un tuyau de décharge U pour vider la soude est placé au bas de l'appareil et laisse écouler le liquide dans un grand réservoir non figuré sur le dessin ; il est en contre-bas de l'appareil et devant celui-ci. Ce réservoir sert à recueillir la soude au moment de l'arrêt de la machine. Quand on veut

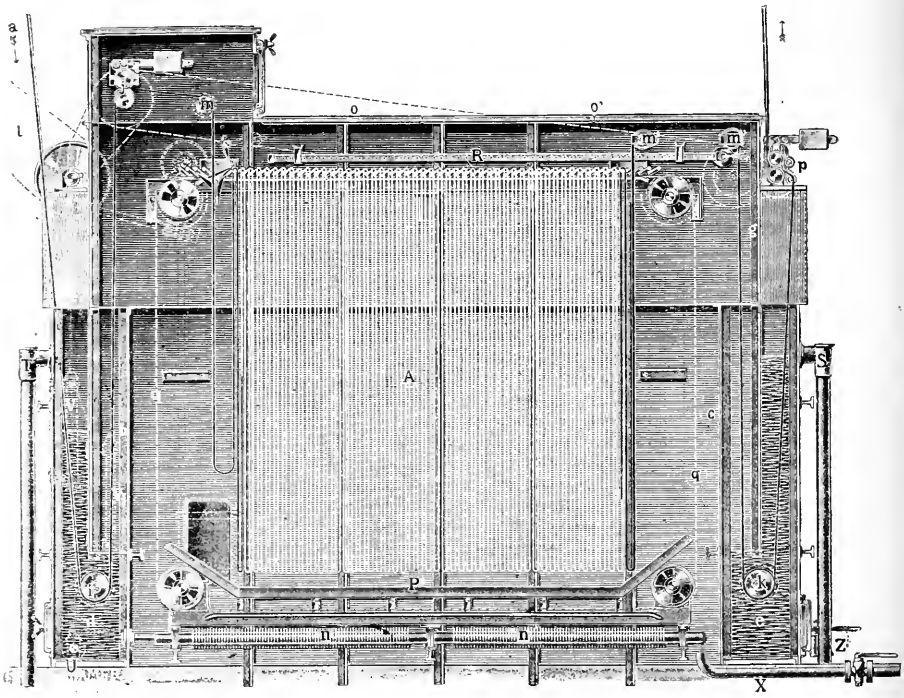


Fig. 1. — Appareil Welter pour le blanchiment au large des tissus.

faire fonctionner l'appareil, un petit appareil Giffard amène le bain du réservoir dans la cuve *d*, et quand le premier bain de la citerne a été utilisé, on y amène un nouveau bain au moyen d'un tuyau qui est en communication avec un dispositif spécial dissolvant la soude.

Une sortie de l'eau de condensation et d'air, munie d'un robinet, se trouve en X ; on ouvre ce robinet plus ou moins, suivant les besoins. Une autre valve de décharge se trouve en Z et permet de libérer complètement l'appareil des eaux de lavage.

Un plancher P sert dans les cas, fort rares, où un pli pourrait tomber ou encore pour éviter les taches d'eau, les éclaboussures, etc.

L'appareil est en outre muni de différentes portes permettant d'arriver aux organes principaux du mécanisme.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : la pièce entre au large (on en met deux l'une sur l'autre) en *a*, plonge dans le bain de soude où elle séjourne quelques minutes, puis elle est fortement exprimée, de manière à être imbibée à fond ; elle entre alors dans la caisse de vapeur, toujours au large, sans tension, tout à fait flottante, et subit, pendant une demi-heure, en marche normale, l'action de la vapeur sous une pression de 1/10 d'atmosphère, et à une température pouvant monter jusqu'à 104° C. Arrivée au bout de sa course, elle passe dans le bain d'eau constamment renouvelé, où elle se

débarrasse tant des impuretés que du bain; puis elle est exprimée assez fortement et amenée par des tournettes sur les dépôts. Une fois bouillie, la marchandise peut être traitée de suite pour le lavage et les autres opérations, ou on peut la laisser séjourner douze à vingt-quatre heures sans aucun inconvénient.

Les autres opérations du blanchiment peuvent être faites en boyau avec les clapots habituels, ou au large ce qui est préférable.

Notre collaborateur M. Dépierre a fait, avec l'appareil Welter, des expériences dont nous allons faire connaître les résultats.

Comme il a été dit, l'appareil est disposé pour deux largeurs de pièces, et un mécanisme spécial permet de faire passer deux pièces superposées, il entre donc dans l'appareil quatre pièces à la fois.

La vitesse du tissu est d'environ 10 à 15 m. à la minute selon son poids, les marchandises lourdes ont besoin d'une action de la soude plus prolongée que les tissus légers. Cette vitesse représente un rendement de 24 à 36 pièces de 100 m. par heure. L'appareil est mû par un petit moteur dont la vapeur d'échappement contribue à maintenir la température de la chambre au degré voulu.

La soude caustique employée marque de 6 à 7° B.; par 100 litres de soude, on ajoute 3 à 4 litres de bisulfite de soude à 30° B afin d'éviter la formation d'oxycellulose ou de phénomènes de contraction.

Dans les essais de M. Dépierre, qui ont porté sur 255 pièces mesurant ensemble 30523 m. et pesant 3286 k., il a été consommé *4 k. 800* de soude sèche par 100 k. de coton, et 173 k. de vapeur fournie par un générateur à trois bouilleurs muni d'un réchauffeur Green.

La durée de l'expérience a été de 8 h. 29 soit une production de 3609 m. à l'heure.

La main d'œuvre nécessaire est d'un ouvrier conducteur, deux aides et la moitié d'une journée de femme.

M. Dépierre établit ainsi le prix de revient du blanchiment; il sera toujours facile de remplacer les prix de matières et de main-d'œuvre par ceux de la localité où l'on se trouve :

Pour 100 k. de coton :

Vapeur.	Consommée, 173 k. 50. Charbon, 23 k. 2 à 22 fr. 92 la tonne rendue devant chaudière.....	0 531
Drogues.	Soude sèche, 4 k. 800 à 30 fr. les 100 k.	1 44
	Bisulfite à 30° B., 787 gr. à 9 fr. —	0 07
Main-d'œuvre.	Un conducteur à 3 fr. par jour..... Deux ouvriers à 2 fr. 75 — ..... Une femme à 1 fr. 90 1/2).....	0 28
	Total.....	2 32

C'est-à-dire 0 fr. 23 par pièce de 100 m. pesant 10 k.

M. Dépierre fait observer que l'appareil dont il s'est servi n'était pas garanti contre le refroidissement extérieur, et que, de ce chef, vu surtout la température extérieure de + 70° à l'ombre, il y a eu une consommation de vapeur qu'il sera facile de réduire par l'emploi de calorifuges.

La température intérieure de la cuve était de 104° C., et la pression de 1/3 d'atmosphère.

Au prix de revient ci-dessus, il faut ajouter les frais d'amortissement et d'intérêt qui ne sont pas négligeables, on reproche même à l'appareil Welter son grand volume qui a une répercussion sur son prix d'achat et sur la consommation de vapeur.

Le tissu, avant le dégraissage, avait été simplement grillé en écru et lavé à l'eau du clapot. La perte de poids, après le dégraissage, a été de 12 à 16 %, ce qui est normal. La laize a diminué de 12 %, pour le calicot 19/21, dont 10 % au grillage et 2 % au débouillissage; la cretonne 22/26 a perdu 14 %, dont 4 % dans l'appareil; les tissus étaient moins fatigués que quand on les traite en boyau.

En teinture et en impression, ces tissus, après acidage et chlorage au clapot, ont montré un dégraissage égal et complet, sans aucun indice de production d'oxycellulose.

Voici les conclusions de M. Dépierre :

« Nous résumant, et comme conclusion, nous croyons pouvoir avancer, d'après les essais relatés ci-dessus, que *cet appareil réalise un notable progrès et qu'il est des plus avantageux. Il permet de travailler rapidement et sûrement. (On peut dans des cas urgents et spéciaux, blanchir des pièces en 2 ou 3 heures, ce qui est impossible avec tout autre système.) Tous risques de brûlure disparaissent, toutes taches sont évitées, même les taches de graisses minérales, qui peuvent être enlevées sans frais supplémentaires.* Comme le tissu marche relativement à une petite vitesse et que les pièces sont passées par plis, qu'en général ces taches, heureusement peu nombreuses, sont très visibles, et presque toujours près des chefs, on peut les traiter à la main, par la méthode indiquée au *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, séance du comité de chimie, t. 71, p. 27. Cette méthode est du reste couramment appliquée chez M. Boïng et a donné d'excellents résultats.

« *Dans cet appareil, la dépense de drogues est réduite au minimum indispensable : la main-d'œuvre également : et, enfin, comme dépense de charbon, il est certain que, quoique les résultats obtenus soient déjà très avantageux, celle-ci peut encore être réduite.* »

Appareil Rigamonti et Tagliani. — Nous n'avons pas, sur cet appareil des données aussi précises que celles relatés pour l'appareil Welter; nous allons simplement le décrire à l'aide de figures schématiques.

L'appareil (figures 2, 3 et 4) consiste en une caisse ou récipient en tôle de fer convenablement construit pour supporter la pression intérieure et muni d'un appendice à colonne *b* par lequel entre et sort le tissu.

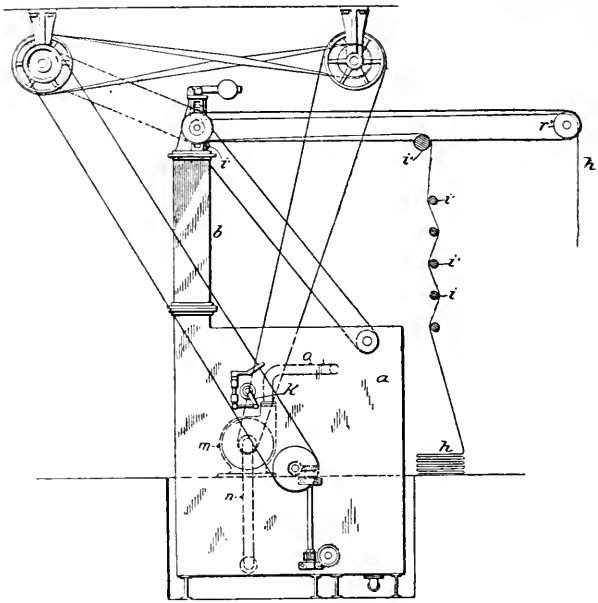


Fig. 2. — Appareil Rigamonti et Tagliani pour blanchir les pièces au large ; élévation.

Dans l'intérieur de la caisse est disposé un canal spécial destiné à recevoir le tissu en traitement et qui, d'après les inventeurs serait la partie essentielle de leur invention.

Il est formé de deux armatures d'acier ou de fonte sur lesquelles courent deux systèmes de chaînes spéciales reliées par des tubes de façon à constituer dans l'ensemble un canal mobile en forme d'U résultant de deux surfaces rayées à jour courant dans le même sens.

C'est dans ce canal que le tissu vient se déposer après avoir passé dans la colonne *b*, conduit par la paire de cylindres *j*. Le tissu est ensuite repris par la branche opposée du canal et conduit à la sortie par une paire de cylindres presseurs *r* ; le déplacement du tissu et du canal sont tels que les deux branches de ce dernier tendent à rester constamment pleines ; mais, comme le rapport entre la vitesse des chaînes et celle du tissu ne peut être constant, puisqu'il dépend du volume occupé par une longueur donnée du tissu, il doit varier avec les différents types du tissu.

Cette variation ne pouvant être exécutée par l'ouvrier, il était donc nécessaire de veiller à ce que le rapport entre les deux vitesses fût réglé automatiquement par le tissu lui-même.

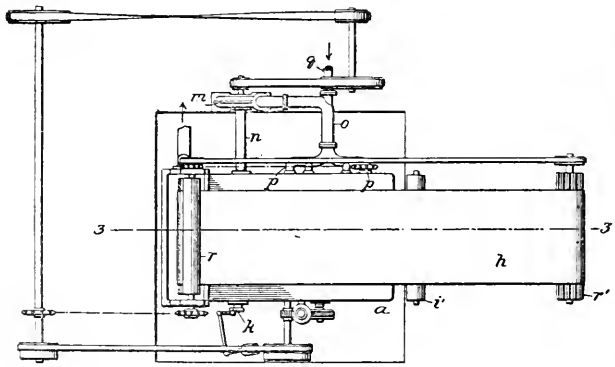


Fig. 3. — Plan.

Le mouvement du canal au lieu d'être continu dans le véritable sens du mot, est, à de très brefs intervalles, intermittent ; c'est-à-dire qu'il est interrompu dès qu'il tend à se produire un manque d'équilibre entre le parcours du tissu et celui du canal, et il se rétablit dès que ce manque d'équilibre est annulé par la marche ininterrompue du tissu.

La pression et le chauffage sont donnés par un jet de vapeur continu et leur limite maxima est déterminée par la hauteur de la colonne liquide *b*.

La lessive est continuellement maintenue en circulation au moyen d'une pompe centrifuge *m* qui l'aspire du fond de la caisse et la refoule, à travers des tubes arroseurs, sur le tissu qui, de

cette façon, est continuellement imbibé et subit simultanément l'action du réactif et de la vapeur.

Considéré dans son ensemble, ce nouvel appareil peut donc être comparé à une chaudière à blanchir dans laquelle le tissu serait continuellement chargé d'un côté et déchargé de l'autre pendant que continuerait l'action de la lessive et de la vapeur sous pression.

Les premiers appareils ont été construits dans les ateliers de la *Società Italiana dei tessuti stampati* (Société italienne pour l'industrie des tissus imprimés) et ont une capacité de 2000 à 8000 mètres. L'installation fonctionne régulièrement depuis plus d'un an sans le plus léger inconvénient.

La production varie naturellement avec la durée de la cuisson, c'est-à-dire selon le degré de blanchiment que l'on veut obtenir.

Pour la plus grande partie des tissus qui sont traités dans cet appareil, il suffit d'un séjour d'une heure à une heure et demie auquel correspond une production de *20000 à 30000 mètres en dix heures*.

Pour les autres articles pour lesquels un blanchiment parfait est exigé, la durée de la cuisson est portée à deux heures et même à deux heures et demie. La production dans ce cas diminue proportionnellement.

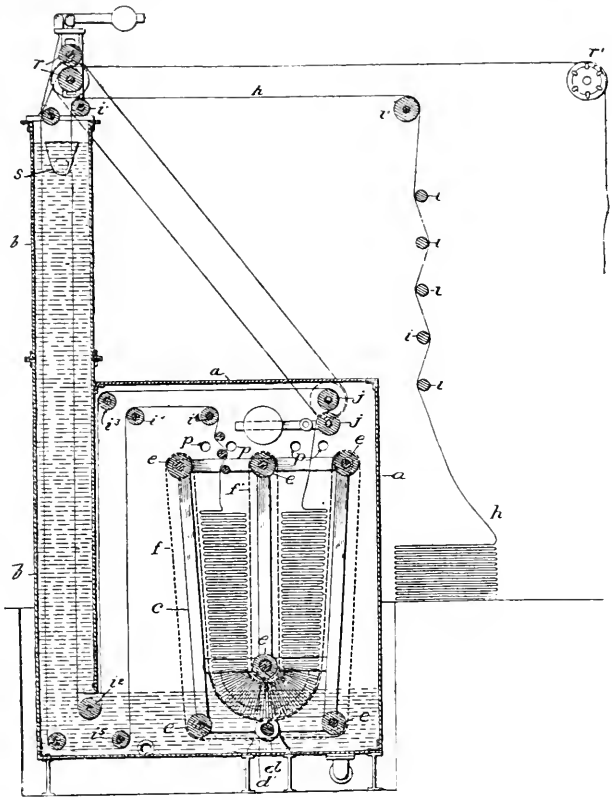


Fig. 4. — Coupe de l'appareil Rigamonti et Tagliani.

Les inventeurs font remarquer que si par la forme extérieure et d'autres rapports, leur appareil rappelle celui d'Edmeston et la trémie en U de Mather et Platt, le mode de fonctionnement est différent et il y a deux principes nouveaux caractéristiques du système.

D'après eux : dans l'appareil d'Edmeston, chronologiquement le premier de ce genre, le tissu passe à l'état tendu sur des rouleaux-guides et a un développement d'environ 100 mètres ; dans l'appareil Rigamonti et Tagliani le tissu reste sans tension (par conséquent dans des conditions plus favorables à l'absorption de la lessive) et à égalité de volume de la machine, celle-ci contient une longueur de tissu vingt fois plus grande (2000 mètres). Ce qui revient à dire que, à parité de production, elle permet une cuisson vingt fois plus grande, ou à parité de durée de cuisson une production vingt fois plus grande.

Quant à l'appareil Mather et Platt dont le conduit en U existe comme dans celui de MM. Rigamonti et Tagliani, il ne pourrait, à cause de son fonctionnement, agir dans un espace fermé sans la surveillance continuelle d'un ouvrier ; il manque, dans cet appareil, la commande automatique du canal mobile sans laquelle le fonctionnement de l'appareil Rigamonti et Tagliani tout entier ne se pourrait concevoir.

Enfin les inventeurs réfutent aussi la ressemblance de formes extérieures et l'analogie dans la marche du tissu avec l'appareil Welter.

Ils font remarquer que leur appareil a une plus grande capacité de tissu et par suite une puissance notablement supérieure, une pression de fonctionnement plus grande et possède une

circulation de lessive qui concourt à accroître l'efficacité du traitement, parce que les matières étrangères qui imprègnent les fibres du coton au lieu de rester dans le tissu pendant tout le temps de la cuisson sont peu à peu et progressivement extirpées par la lessive qui circule.

Cette explication est un peu spécifique, car, si c'est la même lessive qui circule, elle ne tarde pas à se charger des impuretés du tissu, et comme elle n'est pas renouvelée, ou qu'elle l'est partiellement, le tissu se trouve imprégné des mêmes impuretés.

D'ailleurs, les inventeurs ne semblent pas compter beaucoup sur ce nettoyage car ils ajoutent que leur appareil pourrait, là où la chose serait considérée comme utile pour quelque travail spécial, fonctionner comme le système Welter sans lessive, en laissant le tissu, après l'imprégnation, uniquement sous l'action de la vapeur.

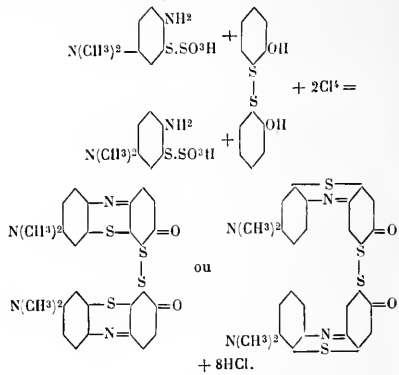
Tels sont les deux appareils intéressants, qui certainement, tout au moins pour les tissus destinés à la teinture ou à l'impression, s'imposeront à l'attention des techniciens pour les installations nouvelles.

PRÉPARATION DE MATIÈRES COLORANTES CONTENANT DU SOUFRE (1)

Par A. MEYENBERG et René-J. LÉVY.

On obtient des matières colorantes soufrées par oxydation des dérivés monothiosulfonés des paradiamines avec des composés phénoliques substitués en ortho par un groupe sulfuré. Par exemple l'oxydation en solution aqueuse de 12 p. d'acide diméthyl-*para*-phénylènediamine monothiosulfonique dans 5 p. de carbonate de sodium et 1000 p. d'eau et de 7 p. du sel de sodium de l'orthodisulfure du phénol dans 1000 p. d'eau avec 50 p. d'une solution d'hypochlorite de sodium contenant 7,5 p. de chlore actif donne une solution bleue puis en chauffant à 70° C. un précipité bleu pur d'une matière colorante soufrée qui teint le coton non mordancé en bain de sulfure de sodium et de sel en nuances bleu pur très solides.

D'après le mode de formation qui précède on peut donner à ce nouveau colorant une constitution bien déterminée :



Ce composé ne serait autre que du violet de méthylène renfermant le groupe disulfure S—S en ortho par rapport à l'hydroxyl. L'introduction de ce groupement S—S ou de S—H dans une molécule convenable donne donc à la molécule les propriétés caractéristiques des « couleurs soufrées » dont la constitution était jusqu'ici aussi discutée que mystérieuse (1).

ÉTUDES SUR LA PRODUCTION DES TEINTURES SUR COTON PAR FORMATION DIRECTE DES COLORANTS SUR LA FIBRE

Par M. Francis BELTZER, ingénieur-chimiste E. I. R.

(2e article.)

Méthodes d'application.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans notre précédent article, les méthodes d'application peuvent varier considérablement; les principales sont les suivantes :

1° Formation du colorant, par passage de la fibre imprégnée d'un phénate alcalin (principalement, comme nous l'avons décrit, d'un β-naphtolate de sodium) dans la solution diazoïque d'une base aminée.

2° Formation du colorant, par passage de la fibre imprégnée d'un mélange de nitrosamine (sel de sodium du diazoïque précédent) et de phénate alcalin, dans un acide ; ou, formation du colorant, par vaporisage de la fibre ainsi imprégnée.

Remarque. — Ces deux méthodes sont absolument semblables, et peuvent se confondre l'une dans l'autre ; l'avantage de l'emploi des nitrosamines au lieu des diazoïques purs, réside surtout dans la facilité et la rapidité relative d'exécution (pour le teinturier qui redoute de préparer lui-même ses solutions diazoïques). Les nitrosamines se conservent plus longtemps sans altération, tandis que les diazoïques doivent

(1) Le colorant bleu soufré, présente beaucoup de ressemblance avec ceux qui dérivent de l'action des polysulfures de sodium sur la *p* -diméthylamido-*p*.-oxydiphénylamine, le violet de méthylène, etc.

(1) B. F. 111163, 30 mai 1901-3 avril 1902.

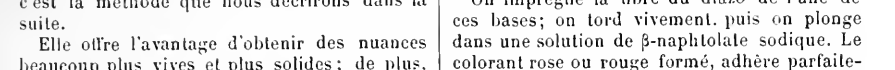
être employés assez rapidement. Actuellement les établissements de matières colorantes fournissent les nitrosamines toutes préparées ; il n'y a plus qu'à les dissoudre, et opérer le mélange convenable des dissolutions avec le β-naphtolate de sodium, pour obtenir la liqueur de développement nécessaire à l'imprégnation de la fibre.

Néanmoins, malgré cette facilité plus grande d'application, il est préférable d'opérer par la méthode n° 1 ; c'est-à-dire, preparer soi-même la solution diazoïque de la base, et l'employer telle ; c'est la méthode que nous décrirons dans la suite.

Elle offre l'avantage d'obtenir des nuances beaucoup plus vives et plus solides ; de plus, c'est la méthode la plus rationnelle, quoique étant plus délicate d'execution.

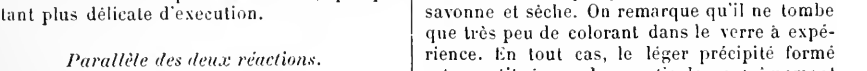
Parallèle des deux réactions.

1re Méthode.

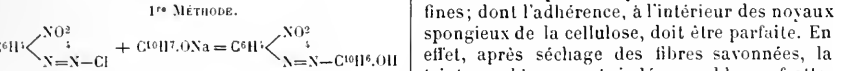


Chlorure de diazo-*p.*-nitrobenzène. — β naphtolate de sodium. — Rouge paranitraniline. + NaCl

2e Méthode.



Nitrosamine du diazo-*p.*-nitrobenzène.



Rouge azophore, ou de nitrosamine idéotique.

3° *Méthode inverse.* — Formation du colorant, par passage direct, sans séchage, de la fibre imprégnée d'une solution diazoïque d'une base convenable ; dans une solution de phénate alcalin (β-naphtolates).

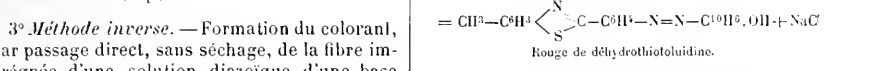
Remarque. — Cette méthode qui est la plus simple, puisqu'elle n'exige pas de séchage entre les passages, ne peut malheureusement pas s'appliquer avec toutes les bases aminées ; certains diazoïques de ces bases, se décomposent lors du passage des fibres ; ou bien, l'adhérence de la matière colorante formée est presque nulle, et la teinture n'est pas solide. Le colorant formé, tombe en partie dans le bain de naphtol. Cette cause tient surtout (comme nous l'indiquons dans l'article précédent), à l'état physique moléculaire de la matière colorante formée. Les agrégats sont trop considérables et trop lourds pour pénétrer intimement les fibres, et par cela même y adhérer. Il est facile d'observer ce phénomène, en essayant cette méthode, à l'aide du diazoïque de la β-naphtylamine et le β-naphtolate de sodium. La matière colorante rouge engendrée, forme un précipité très dense et floconneux, qui se dépose rapidement dans le vase à réaction. La fibre est, en grande partie, simplement imprégnée de colorant, sans aucune adhérence. Le moindre lavage ou savonnage, achève de détacher les particules de colorant qui adhéraient encore.

Au contraire ; d'autres diazoïques engendrent des colorants, dont la constitution physique moléculaire est favorable à l'imprégnation de la fibre (par les particules naissantes, infinitésimales et insolubles).

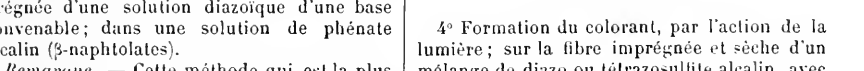
Les diazoïques, dérivés des bases thiobenzéniques, telles que la déhydrothiotolnidine, la déhydrothioxylidine, etc., sont dans ce cas.

On imprègne la fibre du diazo de l'une de ces bases ; on tord vivement, puis on plonge dans une solution de β-naphtolate sodique. Le colorant rose ou rouge formé, adhère parfaitement. On laisse quelque temps à l'air, on lave, savonne et sèche. On remarque qu'il ne tombe que très peu de colorant dans le verre à expérience. En tout cas, le léger précipité formé est constitué par des particules extrêmement fines ; dont l'adhérence, à l'intérieur des noyaux spongieux de la cellulose, doit être parfaite. En effet, après séchage des fibres savonnées, la teinture obtenue est indégorgeable au frottement et ne macule pas les blancs lorsqu'on savonne ces fibres à l'ébullition et conjointement. Cela prouve la parfaite insolubilité du colorant obtenu ; en même temps que son adhérence parfaite, déduites des causes ci-dessus.

Réaction.



Chlorure du diazo de la déhydrothiotoluidine.



Rouge de déhydrothiotoluidine.

4° Formation du colorant, par l'action de la lumière ; sur la fibre imprégnée et sèche d'un mélange de diazo ou tétrazosulfite alcalin, avec un naphtolate alcalin.

Cette dernière méthode, basée sur la décomposition par la lumière, de quelques diazoïques, et l'obtention photographiquement de quelques matières colorantes, est plutôt du domaine de l'impression sur tissus, que du domaine de la teinture proprement dite. Nous la citons simplement comme mémoire, n'ayant pas l'intention de traiter la question au point de vue industriel et technique.

Voici néanmoins ci-dessous, *un exemple* de colorant rouge, obtenu de cette façon, avec le tétrazosulfite de la tolidine.

Préparation du tétrazosulfite en partant de la base o-tolidine. — Empâter 23 grammes d'ortho-tolidine avec 25 c. c. d'eau glacée, ajouter 50 c. c. d'acide chlorhydrique à 19° B.

Lorsque le chlorhydrate d'ortho-tolidine est bien formé, étendre avec 250 c. c. d'eau glacée et ajouter une solution de 16 gr. de nitrite de soude dans 100 c. c. d'eau glacée. Le dérivé

tétrazoïque prend naissance et on obtient une solution claire de chlorhydrate de tétrazotolidine brun jaune.

Cette solution filtrée, on ajoute alors une solution de 50 gr. de sulfite neutre de soude pur, dans 250 c. c. d'eau glacée, le tétrazosulfite prend naissance, et on obtient une liqueur jaune brun. Cette liqueur ne doit plus engendrer de matière colorante avec le β-naphtolate de soude: on l'essaye de cette façon.

Lorsque ce résultat est obtenu, on précipite par environ 200 gr. de sel marin, le tétrazosulfite, de sa solution parfaitement limpide. Il se se dépose, sous forme d'une poudre jaune que l'on filtre, sèche à l'étuve, et purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Formation de la matière colorante rouge par copulation à la lumière. — On opère la solution suivante qui ne doit former aucun précipité coloré.

Dans 500 c. c. d'eau froide, on dissout 20 gr. de tétrazosulfite obtenu comme précédemment; on ajoute 500 c. c. également, d'une solution limpide et froide, de 7 gr. 5 de β-naphtol et 2 gr. de soude caustique. On obtient donc 1000 c. c. de liqueur génératrice. On passe les tissus bien débouillis, de façon à les imprégner parfaitement; on tord ou on essore, sèche dans l'obscurité, puis on expose aux rayons solaires le tissu ainsi imprégné. Il se forme en peu de temps un colorant rouge, insoluble, solide au savonnage et indégorgeable.

On remarque que l'on peut obtenir des dessins colorés en protégeant certaines parties, par un écran approprié. On lave pour enlever les parties non développées et par conséquent solubles (*Chimie des matières colorantes artificielles* de MM. Seyewetz et Sisley).

Cette dernière méthode, photographique, est déjà employée à l'aide d'autres bases, et à l'aide du nitroprussiate de fer. On peut se rendre compte, du développement qu'elle est susceptible d'acquérir, en partant des nombreux composés influencés par les rayons lumineux.

Nous laisserons là cette question pour le moment; et nous passons aux détails industriels des 1re et 2e méthodes.

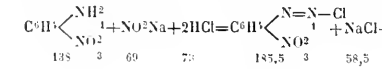
1re et 2e MÉTHODES.

PRINCIPALES NUANCES OBTENUES, AYANT UN INTÉRÊT PRATIQUE ET INDUSTRIEL

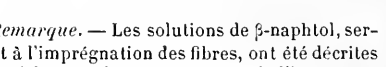
1° Jaune de Métanitraniline.

β-naphtol et diazo-métanitrobenzène.

Préparation des liqueurs diazoïques de la métanitraniline :



Formation du jaune de métanitraniline :



Remarque. — Les solutions de β-naphtol, servant à l'imprégnation des fibres, ont été décrites à l'article précédent. La pratique de l'imprégnation également; nous n'aurons pas à y revenir ici. Dans quelques cas particuliers, nous donnerons les proportions spéciales à employer (la pratique du mordançage restant la même pour tous les cas, ou pour toutes les diverses bases aminées que l'on emploiera à la production des colorant). (Soit sur coton non mercerisé, ou sur coton mercerisé.)

Liqueurs diazoïques. — 1° Pour coton non mercerisé.

Liqueurs A. — On délaye ou empâte par broyage-malaxage au mortier de verre, dans 50 c.c. d'eau glacée; 40 gr. de métanitraniline en cristaux.

On ajoute 100 c. c. d'acide chlorhydrique à 19° B. ou mieux *30 c. c.* d'acide sulfurique à 66° B. en pilonnant jusqu'à dissolution.

On laisse refroidir, et on étend en agitant fortement avec 1000 c. c. d'eau glacée. Il se précipite un sulfate de métanitraniline insoluble. Lorsque la liqueur ainsi obtenue est bien refroidie, on procède au diazotage, en versant dans cette liqueur, une solution d'eau glacée de 30 grammes de nitrite de soude dans 200 c. c. d'eau. On agite jusqu'à dissolution complète du sel diazoïque qui prend naissance, et on étend à 2000 c. c. avec de l'eau froide.

Liqueurs B. — On dissout, d'autre part, 60 grammes d'acétate de soude, dans 2000 c. c. d'eau froide. On prépare l'acétate de soude, avec 30 c. c. de lessive caustique à 36° B. et 50 c. c. d'acide acétique du commerce à 40 % $C^2H^4O^2$. On étend d'eau froide de façon à faire 2000 c. c. de liqueur.

On mélange les liqueurs A et B qui forment 4000 c. c. de liqueurs diazoïques, prêtes à servir, et utilisables pour 1 k. de cotons filés, imprégnés de liqueur de naphtol à 3 % comme il est déjà décrit. Au moment du mélange des liqueurs A et B;, la coloration du liquide résultant, fonce, par suite de la formation par double décomposition, d'un acétate du diazoïque, conjointement au sulfate.

Remarque. — La liqueur B d'acétate de soude employée dans cette préparation, sert surtout, comme nous le voyons, à neutraliser l'excès d'acide fort minéral de la liqueur A; et par double décomposition, obtenir une solution diazoïque à acide organique, donnant une réaction moins énergique et moins rapide entre le β-naphtolate et le diazo-acide. On peut remplacer

cette solution atténuante d'acétate de soude, par une neutralisation de l'acide minéral libre de la solution diazoïque, à l'aide du carbonate de chaux ou calcaire en poudre. Mais dans ce cas, on est obligé (lorsqu'on emploie l'acide sulfurique) de filtrer le sulfate de chaux précipité. Dans le cas d'acide chlorhydrique, la solution restant relativement limpide, on peut opérer le développement *dans la solution neutralisée mère*.

Pratique industrielle de la méthode. — Les cotons secs, imprégnés de naphtholate comme nous l'avons vu à l'article précédent, sont amenés à l'atelier de développement, où on peut procéder à cette opération de plusieurs façons, dont les principales sont les deux suivantes.

1° Par terrinage.

Pour 1 k. de coton, on introduit dans la terrine 2 litres de liqueur diazoïque préparée comme plus haut, 2 litres de solution d'acétate de soude correspondant, et 2 litres d'eau.

Le bain ainsi monté (6 litres), on abreuve brusquement les quatre pantes formant 1 k. de coton, en les immergeant vivement dans le bain. Il faut avoir soin pour éviter les taches, que les cotons secs préparés au naphtol ne reçoivent pas de gouttes d'eau ou de bain par éclaboussures. Il faut avoir soin également de prendre les pantes avec précaution par leurs cordes, et non par leur corps; car les doigts humides marqueraient autant de tâches après teinture.

Lorsque les pantes sont immergées, on terrine à la façon habituelle, et le développement de la nuance a lieu instantanément. On lave et tord légèrement les parties teintes et on les dispose avec ordre sur un chariot spécial.

On procède d'une façon analogue sur toute la mise à teindre, en ayant soin de remplacer chaque fois, par du bain neuf monté comme précédemment. La mise achevée, on lave, savonne et sèche.

2° Par immersion totale.

On monte le bain dans une barque de teinture spéciale, pour une mise de 25 k. ou 50 k. à la fois ; ou dans des baquets, pour des portions de 5 k. ; toujours en observant les proportions indiquées plus haut. On introduit alors d'un seul coup, la mise entière, séparée par paquets de 5 k., reliés par les cordes à pantes. Puis, on piétine pendant 10 minutes, environ ; on vide le bain, et opère un premier lavage sur la barque même. On achève de laver à fond ; on savonne, lave et essore à la façon habituelle.

Remarque. — Il est utile dans ces opérations, de se munir de gants ou de bottes en caoutchouc, car le colorant qui se forme sur l'épiderme est très difficile à enlever, même à l'aide des hypochlorites et des lessives alcalines.

Séchage. — Le séchage sur la teinture, doit être poussé à fond, à une température de 60 à 70° c. environ. On obtient alors des nuances assez solides au frottement, et en tous cas ne maculant pas les blancs, lorsqu'on les savonne conjointement. L'action des hypochlorites, des alcalis, de la lumière et des intempéries, est très restreinte ; et ces teintures, peuvent, à part quelques inconvénients que nous citerons pour chaque cas particulier, être envisagés presque comme du *grand teint*.

Le jaune de métanitraniline ainsi obtenu, est d'un jaune tirant sur l'orange ; très foncé, et assez solide aux agents cités plus haut. Le seul inconvénient est le dégorgeage par frottement.

La nuance est très vive, surtout sur coton blanchi au préalable.

2° *Pour coton mercerisé.*

Les liqueurs diazoïques sont composées de la façon suivante, le mode pratique de teinture restant le même.

Liqueur A.

30 gr. de métranitraniline.
20 c.c. d'acide sulfurique à 66° B.
20 gr. de nitrite de soude.
Faire 2000 c.c. avec de l'eau glacée.

Liqueur B.

Même liqueur que précédemment.

On opère de la même façon que pour les cotons non mercerisés ; les proportions de β-naphtol et de base diazoïques ayant seules diminué.

Les nuances obtenues sur mercerisé blanchi, sont très vives, et plus brillantes comme coloris que celles obtenues sur coton non mercerisé.

La résistance aux divers agents est semblable ; mais la résistance au frottement est plutôt meilleure.

PRIX DE REVIENT DES MATIÈRES PREMIÈRES, PAR 100 K. DE COTON TEINT (COTON ORDINAIRE).

Mordant de β-naphtol.

3 % β-naphtol à 1 fr. 25 le k.	3 75
5 k. de lessive caustique à 12 fr. les 100 k.	0 60
1 — 800 d'émétique à 2 fr. 05 le k.	3 70
1 — de glycérine à 80 fr. les 100 k.	0 80
1 — de lessive caustique à 12 fr. les 100 k.	0 15
3 — sulforicinate d'ammoniaque à 47 fr. les 100 k.	1 50
0 — 500 gomme adragante à 4 fr. le k.	2 »
Total.	12 50

Liqueur diazoïque de métanitraniline.

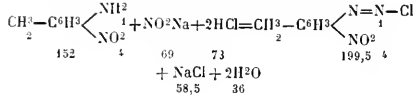
4 % de métraniline à 6 fr. le k.	24 »
6 k. d'acide sulfurique à 66° B. à 9 fr. les 100 k.	0 55
3 — de nitrite de soude à 70 les 100 k.	2 10
7 — acétate de soude à 45 fr. les 100 k.	2 50
Total.	29 15

Total des matières premières. 12.50 + 29.15 = **41 fr. 65**

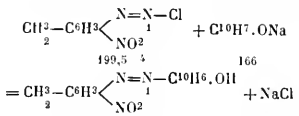
2° Orangé de paranitro-orthotoluidine.

β-naphtol et diazo de *p.*-nitro-*o.*-toluidine.

Préparation des liqueurs diazoïques :



Formation de l'orangé de nitrotoluidine :



On opère exactement comme pour le jaune de métanitraniline.

Liqueur A.

40 gr. de paranitro-orthotoluidine.
30 c.c. d'acide sulfurique.
30 gr. de nitrite de soude.
Étendre au volume de 2000 c.c. — Eau glacée.

Liqueur B.

60 gr. acétate de soude.
2000 c.c. eau glacée.

L'orangé obtenu est très foncé, très vif et de couleur très franche. Sa solidité est un peu supérieure à celle du jaune de métanitraniline, à l'influence des divers agents. Sur coton mercerisé, les nuances sont encore plus brillantes, les proportions de matières premières à employer sont les mêmes que celles correspondantes au jaune de métanitraniline; le prix de revient est sensiblement égal (environ 0 fr. 45 de matières premières, et 0 fr. 20 de main-d'œuvre, frais généraux, etc.; au total, 0 fr. 65 à 0 fr. 70 le k).

Ces deux colorants formés directement sur fibres, peuvent concurrencer avantageusement les anciens orangés de chrome. Leur emploi est excellent pour gros tissus de fantaisies, pour les stores et les tentes, devant subir les intempéries atmosphériques et l'action des rayons solaires. Leur solidité, dans ce cas, est très sérieuse. Seul l'inconvénient du dégorgeage au frottement peut les faire moins apprécier (c'est d'ailleurs le grand défaut de toutes ces teintures par formation directe.)

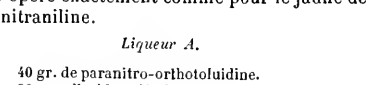
L'action des lessives, hypochlorites, savons, etc.; est très minime; surtout si on observe bien pour la teinture toutes les conditions énoncées plus haut dans la fabrication du jaune de métanitraniline.

Remarque. — Lorsque la teinture en ces nuances a été mal réussie, soit que certaines parties ressortent maigres ou tachetées, le seul remède, pour réparer ces accidents, est d'exécuter une seconde teinture analogue, sur la première, en repassant en β-naphtol, séchant et développant en diazoïque. On peut, dans ce cas, opérer avec des liqueurs de concentration moitié moindre.

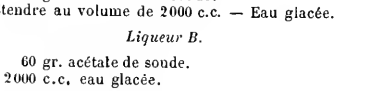
3° Rouge de paranitraniline.

β-naphtol et diazo-para-nitrobenzène.

Préparation des liqueurs diazoïques de la paranitraniline:



Formation du rouge de paranitraniline :



Les cotons imprégnés de β-naphtol comme d'habitude sont développés en diazo de paranitraniline. On obtient instantanément un rouge feu, d'une vivacité extraordinaire. On opère exactement de la même façon indiquée précédemment, avec les mêmes détails d'exécution.

PRIX DE REVIENT POUR 100 K. DE COTON.

Mordant de β-naphtol	12 50
Liqueur diazoïque de paranitraniline.	
4 % de paranitraniline à 4 fr. le k.	16 »
6 — d'ac. sulfurique à 66° B. à 9 fr. les 100 k.	» 55
3 k. de nitrite de soude à 70 fr. les 100 k.	2 10
6 — acétate de soude à 45 fr. les 100 k.	2 50
Total des matières premières	33 60
Main-d œuvre, frais généraux, etc., p. 100 k.	20 »
Prix de revient total	53 60

Soit environ 0 fr. 60 le k.

Les rouges de paranitraniline, appelés aussi rouges azophore (*Meister Lucius et Brüning*), rouges de nitrosamine (*Bayer*, *La Badische*), etc.; peuvent remplacer, dans certains cas, les rouges grand teint à l'alizarine sans cependant entrer en concurrence sérieuse. Sa vivacité est supérieure, mais la nuance tire plus sur le ponceau. On peut la modifier et faire en sorte qu'elle tire plus sur le violet, en employant comme mordant le naphtol R (mélange en certaines proportions de β-naphtol et de β-naphtol carboxylé 2. 3, le β-naphtol carboxylé 2. 3 ayant la propriété de pousser la nuance vers le violet).

Pratiquement, le gros inconvénient à signaler pour ces rouges, réside dans la facilité avec laquelle ils virent *au brun*: lorsqu'on les fait bouillir dans des lessives ou du savon contenus dans des chaudières en cuivre.

Ils dégorgent en outre au frottement (plus ou moins, suivant leur mode de préparation) (voir les observations précédentes à ce sujet).

Leur résistance à la lumière, aux hypochlorites, aux intempéries, etc. ; est excellente. C'est certainement le meilleur colorant à employer de cette série des couleurs azoïques ; c'est aussi le plus répandu industriellement.

Sa vivacité, son bon marché relatif et sa solidité peuvent lui permettre, dans certains cas et pour certains articles, de lutter contre les rouges d'andrinople ordinaires, employés dans les tissages mécaniques.

Le rouge paranitraniline, passé au sulfate de cuivre ou mordancé préalablement en acétate de cuivre donne un brun tabac très solide à la lumière, mais virant aux acides.

4° Rouge d'amino-azobenzène.

β-naphtol et diazo-azo-benzène.

Préparation des liqueurs diazoïques de l'amido-azo-benzène.

$$C^6H^5-N=N-C^6H^3(NH^2)+NO^2Na+2HCl=C^6H^5-N=N-C^6H^3(N=N-Cl)+2H^2O+NaCl$$

Formation du rouge de diazo-amino-benzène.

$$C^6H^5-N=N-C^6H^3(N=N-Cl)+C^{10}H^7ONa=NaCl+C^6H^5-N=N-C^6H^3(N=N-C^{10}H^6.OH)$$

Même mordant de β-naphtol ou naphtol R employé comme précédemment.

Les cotons secs mordancés sont développés de même, dans la solution diazoïque préparée avec la base d'amido-azo-benzène à 4 %.

La nuance obtenue est rouge ponceau analogue au rouge paranitraniline, mais plus terne, un peu plus bleuâtre et d'une solidité moyenne plus faible. La nuance se ternit plus facilement à la longue. Son prix de revient est sensiblement le même. En somme, elle offre peu d'intérêt pratique, et nous la citons simplement comme mémoire.

5° Rouge de β-naphtylamine.

β-naphtol et diazo de β-naphtylamine.

Préparation des liqueurs diazoïques de β-naphtylamine.

$$\underset{143}{C^{10}H^7NH^2}+\underset{2}{2HCl}+\underset{73}{NO^2Na}=\underset{69}{C^{10}H^7-N=N-Cl}+\underset{190,5}{2H^2O}+\underset{36}{NaCl}.$$
$$58,5$$

Formation du rouge de β-naphtylamine.

$$\underset{190,5}{C^{10}H^7-N=N-Cl}+\underset{166}{C^{10}H^7ONa}=\underset{298}{C^{10}H^7-N=N-C^{10}H^6.OH}+\underset{58,5}{NaCl}.$$

On opère comme précédemment sur les cotons préparés au β-naphtol, et on développe dans la solution glacée de diazoïque de β-naphtylamine, à 4 % de cette base bien pulvérisée.

On obtient un rouge très vif (carminaphte), analogue aux précédents mais tirant un peu plus sur le violet. Sa solidité, au frottement, est moins bonne que celle du rouge *para*. Sa résistance aux autres agents est comparable. Son prix de revient est un peu meilleur, par suite du plus bas prix de la β-naphtylamine.

Remarque. — Comme pour les rouges précédents, on peut faire varier la nuance, et la pousser un peu plus vers le violet en tenant compte des propriétés du naphtol carboxylé et en le mélangeant en certaines proportions et intimement avec le β-naphtol.

On peut aussi obtenir des nuances un peu différentes en introduisant, sans abuser, de petites quantités d'α-naphtol dans le β-naphtol. L'α-naphtol, en effet, pousse les nuances également vers le bleu ; mais la solidité de ces dernières ainsi obtenues est plus faible. L'α-naphtol donne des nuances moins fixes, virant plus facilement que celles obtenues avec le mélange en β-naphtol carboxylé. Seul le prix de revient est meilleur.

6° Rouge et rose de nitrophénétidine.

β-naphtol ou naphtol-R ; et diazo de la nitrophénétidine.

Préparation des liqueurs diazoïques de nitrophénétidine.

$$C^2H^5O-C^6H^3(NH^2)(NO^2)+NO^2Na+2HCl=C^2H^5O-C^6H^3(N=N-Cl)(NO^2)+2H^2O+NaCl$$

Formation du rouge ou rose de nitrophénétidine.

$$C^2H^5O-C^6H^3(N=N-Cl)(NO^2)+C^{10}H^7ONa=NaCl+C^2H^5O-C^6H^3(N=N-C^{10}H^6.OH)(NO^2)$$

Pour obtenir les roses :

On mordance les cotons dans la solution de β-naphtol habituelle, étendue au double ou au triple avec de l'eau. Les cotons secs sont développés dans la liqueur diazoïque de nitrophénétidine habituelle, à 4 % de base ; mais également étendue, au double ou au triple, suivant la clarté des nuances.

Pour obtenir les rouges :

On opère avec les proportions habituelles et suivant les méthodes indiquées précédentes.

Cette couleur azoïque est rouge bleuâtre, assez solide aux divers agents, savons, lessives et hypochlorites.

Avec le naphtol R, on obtient une nuance encore plus violacée.

Remarque. — La solution diazoïque est facilement décomposable ; aussi, est-il nécessaire de

bien refroidir pendant sa préparation. Les cristaux rouges de nitrophénétidine étant peu denses, surnagent le plus souvent à la surface du bain. Il faut donc opérer la diazotation en agitant constamment pour obtenir la dissolution complète.

7° Bordeaux et grenat d'α-naphtylamine.

β-naphtol et diazo de l'α-naphtylamine.

Préparation des liqueurs diazoïques d'α-naphtylamine.

$$\underset{143}{C^{10}H^7NH^2} + \underset{1}{2HCl} + \underset{73}{NO^2Na} = \underset{190,5}{C^{10}H^7-N=N-Cl} + \underset{36}{2H^2O} + \underset{58,5}{NaCl}$$

Formation du grenat d'α-naphtylamine.

$$\underset{190,5}{C^{10}H^7-N=N-Cl} + \underset{166}{C^{10}H^7O.Na} = \underset{298}{C^{10}H^7-N=N-C^{10}H^6.OH} + \underset{58,5}{NaCl}$$

Mêmes méthodes d'application que pour les couleurs précédentes.

Le bordeaux, ou grenat, obtenu avec le β-naphtol, est d'une solidité comparable au rouge de β-naphtylamine au lavage, à la lumière, et aux intempéries, mais un peu plus solide au dégorgeage par frottement.

Si on remplace en partie le β-naphtol par l'α-naphtol, pour la préparation du mordant, les nuances obtenues sont plus foncées, mais moins solides, comme nous l'avons vu dans le cas général.

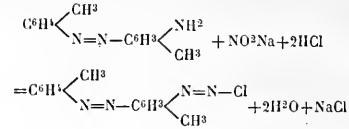
Remarque. — Ces nuances sont assez difficiles à réussir pour être bien unies, à cause de la plus grande quantité de colorant qui se dépose par places. Cet inconvénient tient surtout à ce que l'imprégnation du β-naphtol n'est pas très régulière. On obtient alors des grenats barrés et très foncés. Aussi la méthode d'imprégnation par circulation, suivi d'un essorage énergique, donne-t-elle de meilleurs résultats, et est surtout à employer dans ce cas particulier. Avec les proportions habituelles, on obtient des grenats très foncés. On peut, en étendant les liqueurs génératrices au double, obtenir des nuances plus claires et plus vives (bordeaux).

Il faut également, pour la bonne réussite avoir soin d'opérer la diazotation de la base en solution bien refroidie; autrement il y aurait décomposition partielle du diazoïque obtenu, et les nuances développées avec une pareille solution ressortiraient maigres et tachetées de blanc en différents endroits. La mauvaise préparation d'une liqueur diazoïque contribue donc également aux accidents déjà cités, sur la présence de taches blanches dans les teintures.

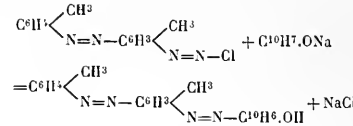
8° Grenat d'aminoazotoluène.

β naphtol et diazo de l'amidoazotoluène.

Préparation des liqueurs diazoïques de l'amidoazotoluène.



Formation du grenat de diazo-amidotoluène.



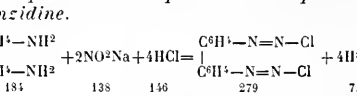
Le grenat obtenu par copulation sur β-naphtol offre une grande ressemblance comme nuance au grenat d'alizarine foncé. Sa solidité est du même ordre que celle des couleurs précédentes, il est dans le ton approché du grenat foncé d'α-naphtylamine, tirant plus sur le brun.

Son obtention est très facile, et n'offre pas plus de difficultés que celles du rouge d'amidoazobenzène.

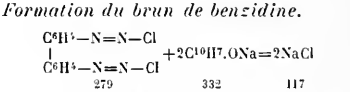
9° Brun de benzidine.

β-naphtol et tétrazo de la benzidine.

Préparation des liqueurs tétrazoïques de la benzidine.



Formation du brun de benzidine.



On mordance les cotons avec la solution de naphtol à 3%, suivant la méthode et les proportions habituelles; puis on développe dans la solution azoïque préparée comme il suit pour 100 k. de coton.

Empâter 2 k. de base benzidine, avec :

10 lit. d'eau glacée (faire une pâte épaisse et homogène), ajouter
10 lit. d'acide chlorhydrique à 19° B.

Après l'attaque, étendre la solution avec de l'eau glacée de façon à faire 100 lit.

Diazoter avec une solution de :

1 k. 500 de nitrite de soude dans 100 lit. d'eau glacée, jusqu'à dissolution complète.

Lorsque la liqueur diazoïque est prête, on ajoute avant de développer le brun, une dissolution de 6 k. d'acétate de soude dans 200 lit. d'eau.

On développe à la façon habituelle, soit par terrinage ou par immersion totale, dans la liqueur ainsi préparée et étendue suffisamment avec de l'eau, pour pouvoir abreuver complètement le coton.

On obtient suivant les proportions adoptées, correspondantes de β-naphtol et de liqueur diazoïque, des nuances plus ou moins foncées, grenat et puce, solides au savonnage, mais plus sensibles à la lumière.

Si on remplace partiellement le β-naphtol par l'α-naphtol, on peut encore foncer la nuance à volonté, mais elle est moins solide.

10° Brun de tolidine.

β-naphtol et tétrazo de la tolidine.

Préparation des liqueurs tétrazoïques de la tolidine :

$$\begin{matrix} CH^3-C^6H^3-NH^2 \\ | \\ CH^3-C^6H^3-NH^2 \\ 212 \end{matrix} + 2NO^2Na + 4HCl = \begin{matrix} CH^3-C^6H^3-N=N-Cl \\ | \\ CH^3-C^6H^3-N=N-Cl \\ 307 \end{matrix} + \underset{117}{2NaCl} + \underset{72}{2H^2O}$$

(138 ; 146)

Formation du brun de tolidine :

$$\begin{matrix} CH^3-C^6H^3-N=N-Cl \\ | \\ CH^3-C^6H^3-N=N-Cl \\ 307 \end{matrix} + 2C^{10}H^7.ONa = 2NaCl + \begin{matrix} CH^3-C^6H^3-N=N-C^{10}H^6.OH \\ + \\ CH^3-C^6H^3-N=N-C^{10}H^6.OH \\ 522 \end{matrix} \quad (332 ; 117)$$

On opère comme précédemment en suivant les mêmes proportions que pour le brun de benzidine et on obtient un brun moins rouge, tirant plus sur le cachou.

Remarque. — Dans les opérations de développement de la nuance, dans les liqueurs tétrazoïques, il faut un temps plus prolongé que lorsqu'on emploie des bases diazoïques. La copulation n'est plus aussi vive, et la nuance ne se forme plus instantanément ainsi que nous l'avons vu dans le cas précédent.

Le brun de tolidine est analogue comme solidité à celui de benzidine. Sa résistance à la lumière est de même ordre.

11° Brun de carbazol.

β-naphtol et tétrazo du diamino-carbazol.

Préparation des liqueurs tétrazoïques du diamido-carbazol :

$$\begin{matrix} C^6H^3-NH^2 \\ | \quad >NH \\ C^6H^3-NH^2 \end{matrix} + 2NO^2Na + 4HCl = \begin{matrix} C^6H^3-N=N-Cl \\ | \quad >NH \\ C^6H^3-N=N-Cl \end{matrix} + 4H^2O + 2NaCl$$

Formation du brun de carbazol :

$$\begin{matrix} C^6H^3-N=N-Cl \\ | \quad >NH \\ C^6H^3=N=N-Cl \end{matrix} + 2C^{10}H^7ONa = 2NaCl + \begin{matrix} C^6H^3-N=N-C^{10}H^6.OH \\ + \quad | \quad >NH \\ C^6H^3-N=N-C^{10}H^6OH \end{matrix}$$

Mêmes solutions et mêmes proportions que pour les bruns précédents.

La nuance obtenue est plus bronzée et sa solidité au savonnage est excellente. A la lumière elle est de même ordre que pour les bruns de benzidine.

Remarque. — Toutes ces nuances s'obtiennent aussi bien sur coton mercerisé, il faut avoir soin dans ce cas de réduire proportionnellement les liqueurs de β-naphtol à 2 % β-naphtol et calculer les quantités de bases diamines ou autres à employer, proportionnellement.

En général, les nuances ainsi obtenues sont plus solides sur coton mercerisé et blanchi, plus vives et plus brillantes. Leur résistance au frottement est également meilleure ; la réussite de la teinture est plus facile et les nuances ressortent mieux unies que sur coton ordinaire.

12° Bleu de dianisidine.

β-naphtol et tétrazo de la dianisidine.

Préparation des liqueurs tétrazoïques de la dianisidine :

$$\begin{matrix} C^6H^3(O.CH^3)(NH^2) \\ | \\ C^6H^3(O.CH^3)(NH^2) \\ 244 \end{matrix} + 2NO^2Na + 4HCl = \begin{matrix} C^6H^3(O.CH^3)(N=N-Cl) \\ | \\ C^6H^3(O.CH^3)(N=N-Cl) \\ 339 \end{matrix} + \underset{117}{2NaCl} + \underset{72}{4H^2O}$$

(138 ; 146)

Formation du bleu de dianisidine :

$$\begin{matrix} C^6H^3(O.CH^3)(N=N-Cl) \\ | \\ C^6H^3(O.CH^3)(N=N-Cl) \end{matrix} + 2C^{10}H^7.ONa = \begin{matrix} C^6H^3(O.CH^3)(N=N-C^{10}H^6.OH) \\ | \\ C^6H^3(O.CH^3)(N=N-C^{10}H^6.OH) \end{matrix} + 2NaCl.$$

Remarque. — Les liqueurs azoïques de la base dianisidine ne donnent pas toujours, par leur copulation avec le β-naphtol, des bleus d'une pureté absolue. Suivant certaines conditions, que nous signalerons dans le courant de la méthode pratique, les nuances peuvent varier du violet au bleu pur. Les naphtols employés ont aussi leur influence ; ainsi les marques naphtol D et naphtol R que l'on trouve dans le commerce, ont tendance à pousser la nuance obtenue vers le violet. Avec le β-naphtol, on peut réaliser, en suivant exactement la méthode que nous décrivons ci-dessous : un beau bleu vif, se rapprochant du bleu-méthylène.

PRÉPARATION DES LIQUEURS DE β-NAPHTOL.

Pour 1 k. de coton, correspondant à 1000 c. c. de liqueur mordant de naphtol, on prépare la solution comme il suit :

1° Dissoudre d'une part :

10 gr. de β-naphtol (naphtol R ou naphtol D, suivant la nuance à obtenir), dans
45 c.c. de lessive caustique de soude à 36° B. étendue de 100 c.c. d'eau distillée bouillante.

2° Dissoudre d'autre part :

10 gr. d'émétique dans 200 c.c. d'eau distillée bouillante; ajouter
10 c.c. de glycérine blanche, et
10 c.c. de lessive de soude caustique à 36° B.

3° Dissoudre d'autre part :

30 gr. de ricinoléate d'ammoniaque dans 200 c.c. d'eau distillée.

4° Enfin, dissoudre :

5 gr. de gomme adragante dans 100 à 200 c.c. d'eau distillée.

Mélanger les quatre solutions et parfaire au volume de 1000 c. c. avec de l'eau distillée.

On terrine à la façon habituelle, les pantes de coton blanchi (alcalinisé à l'ammoniaque), dans cette solution. On les fait sécher à fond à 60-70° C., en suivant exactement de point en point les détails déjà décrits précédemment. Nous remarquerons ici que l'emploi du sulforicinate d'ammoniaque est supprimé.

Remarque. — La présence d'un acide fort, comme l'acide sulfurique, dans la préparation des bains, contribue à pousser les nuances vers le violet. Il faut donc, dans cette préparation, éviter d'introduire ces acides, ou des composés susceptibles de l'engendrer.

Préparation du ricinoléate d'ammoniaque. — On chauffe lentement au bouillon, pour saponifier, 500 gr. d'huile de ricin marque *1. a* et 240 gr. de lessive de soude caustique à 38° B. Après saponification complète, c'est-à-dire après deux heures environ, on ajoute 2500 c. c. d'eau distillée bouillante, et 150 c. c. d'acide chlorhydrique à 22° B. L'acide gras (Ricinoléïque) se précipite; on le lave plusieurs fois, avec de l'eau distillée salée, dans un entonnoir de décantation, et jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus la réaction acide au papier de tournesol. Après décantation complète, on ajoute 75 c. c. d'ammoniaque à 22° B. L'huile se dissout, et le savon d'ammoniaque formé doit se dissoudre complètement dans l'eau distillée, en donnant une solution bien limpide. Dans le cas contraire, la saponification première aurait été mal conduite, ou il faudrait ajouter un excès d'ammoniaque. Cette préparation doit être très minutieuse, si on veut obtenir une nuance bleu pur.

PRÉPARATION DES LIQUEURS AZOÏQUES DE DIANISIDINE.

Pour 1 k. de coton mordancé, correspondant à la liqueur de β-naphtol précédente, on prépare la liqueur de dianisidine, comme il suit :

Délayer et empâter :
10 gr. de dianisidine base dans
50 c.c. d'eau distillée glacée; ajouter
50 — d'acide chlorhydrique à 19° B., et étendre à 1000 c.c. avec de l'eau distillée glacée.

Tétrazoter cette solution de chlorhydrate de dianisidine, avec une solution de :

7 gr. de nitrite de soude dans 500 c.c. d'eau distillée glacée.

Le tétrazotage de la solution est très lent, et il faut laisser la réaction s'opérer pendant vingt-quatre heures environ, avant de procéder au développement. Il faut également maintenir la solution dans un endroit frais, à basse température, pour éviter la décomposition du tétrazo.

Lorsque la solution tétrazoïque ainsi préparée est prête à employer, on ajoute, avant de développer le bleu, une solution de :

100 gr. d'acétate de cuivre, dans 1000 c.c. d'eau.

On laisse digérer quelque temps, et on procède ensuite à la copulation.

Pour l'opération du terrinage, on étend la solution azoïque à 6 litres pour 1 k. de coton, avec de l'eau distillée froide.

Remarque I. — Il faut avoir soin, dans la préparation des liqueurs, d'employer constamment de l'eau distillée. La présence d'un sel calcaire pousse la nuance vers le violet sale; la présence des acides forts également. Au contraire, la présence d'un *sel de cuivre*, à acide faible, comme l'acétate, contribue en majeure partie à pousser la nuance de la *laque de cuivre* obtenue, vers le bleu pur. L'acide chlorhydrique du chlorhydrate de dianisidine, forme en outre un commencement de double décomposition, avec l'acétate de cuivre; il se forme en partie un chlorure de cuivre et un acétate de dianisidine, qui atténue sensiblement l'action trop énergique de l'acide chlorhydrique employé.

Méthode de développement. — On emploie surtout la méthode par terrinage (comme nous l'avons décrite plus haut). Les pantes de coton sont immergées brusquement, dans le bain azoïque, en suivant de point en point les détails déjà signalés pour cette opération. Lorsque les cotons sont bien abreuvés, on les lave vivement, tord légèrement, et on les dispose sur leurs chariots. Avec les proportions ci-dessus énoncées, on obtient, *après un savonnage énergique*, un beau bleu foncé, se rapprochant du bleu méthylène.

Remarque II. — En sortant du développement par terrinage, les nuances paraissent encore violacées; il faut les laver à grande eau,

en évitant toujours l'emploi d'*eau calcaire* (employer de l'eau distillée, si possible, ou au moins de l'eau de pluie). Lorsque les cotons sont bien lavés, on procède à un *savonnage énergique* pendant une heure ou deux environ. Ce *savonnage* contribue aussi en grande partie à pousser les nuances vers le bleu, surtout vers la fin de l'opération, lorsque le bain de savon se refroidit. On termine par un lavage à fond dans l'eau distillée; on essore et sèche fortement à 60-70° C.

Le bleu ainsi obtenu est vif, foncé, d'une grande solidité au savon et à la lumière. Son seul défaut, inhérent à tous les colorants ainsi formés, est le dégorgeage par le frottement. Sa résistance à la sueur est très faible; on l'augmente par l'emploi du naphtol D; mais la nuance obtenue est plus rougeâtre.

On peut obtenir des bleus plus clairs en diminuant proportionnellement les matières employées suivant les proportions de β-naphtol et de dianisidine.

Avec :

0,75 % de β-naphtol et
0,50 % de dianisidine,

on obtient un bleu ordinaire.

Sur coton blanchi, les nuances sont encore plus vives, mais il faut avoir soin après blanchiment, de passer les cotons en bain alcalin (ammoniaque ou soude), avant le mordançage en β-naphtol, de façon à chasser l'acidité de la fibre après le chlorage. Il faut aussi après un développage rapide, savonner environ une heure ou deux, dans un savon bouillant au début, et en laissant refroidir le bain naturellement. Au fur et à mesure du refroidissement, la nuance qui tirait sur le violet au moment de l'introduction des cotons teints, dans les liqueurs bouillantes, vire peu à peu au bleu. La nuance bleue, obtenue finalement, vire encore à la chaleur, en poussant vers le violet.

Sur coton mercerisé, les nuances sont très foncées, il convient de réduire encore les proportions de β-naphtol et de dianisidine à :

0,5 % de β-naphtol et
0,3 % de dianisidine.

Les nuances sont plus violettes sur coton mercerisé que sur coton ordinaire, toutefois un savonnage énergique et refroidissant les fait virer également vers le bleu.

Remarque III. — Comme pour les couleurs de nitrosamine, on peut employer la dianisidine tétrazotée sous forme sèche et stable connue sous le nom de bleu azophore D. (*Meister Lucius*).

PRIX DE REVIENT DES 100 K. DE COTON TEINT EN BLEU DE DIANISIDINE.

Mordant de β-naphtol.

1 k. de β-naphtol à 1 fr. 25	1 25
5 — de lessive caustique à 12 fr. les 100 k.	0 60
1 — d'émétique à	2 05
1 — glycérine blanche à	0 90
1 — lessive caustique à	0 15
3 — ricinoléate d'ammoniaque à 75 fr. les 100 k.	2 25
0 — 500 gomme adragante à 4 fr.	2 »
Total	9 20

Liqueur de dianisidine.

1 % base dianisidine à 10 fr. le k.	10 »
5 — acide chlorhydrique à 6 fr. les 100 k.	0 30
0 — 7 de nitrite de soude à 70 fr. les 100 k.	0 70
10 — acétate de cuivre à 170 fr. les 100 k.	17 »
Total	28 »

Savonnage.

10 k. savon à 47 fr. les 100 k.	4 70
Total des matières premières	42 »
Main-d'œuvre, frais généraux, etc.	25 »
	67 »

Le prix de revient ressort donc à environ 0 fr. 70 le k. de coton teint non mercerisé.

Conclusion. — Ces quelques exemples pratiques montrent, en général, qu'en combinant d'une façon analogue et judicieuse les naphtols, imprégnant les fibres, avec les azoïques des diverses bases, on peut obtenir toute une série de colorants, par formation directe. Parmi ceux-ci, il y en a une grande quantité qui n'auront aucun intérêt pratique, par suite du peu de solidité qu'ils présentent. Comme par exemple : l'orangé de diazobenzène (β-naphtol et diazo de l'aniline), le brun de diazobenzène (α-naphtol et diazo de l'aniline), le brun de dianisidine (α-naphtol et tétrazo de dianisidine), etc.

Pour obtenir des nuances susceptibles de présenter un intérêt pratique industriel, il faut opérer la copulation sur le β-naphtol ou ses dérivés analogues; les bases à employer pouvant être : des monamines nitrés, des diamines ou des polyamines facilement diazotables. L'expérience seule pourra, dans tous les cas, discerner si le colorant obtenu est employable pratiquement, d'après sa solidité au dégorgeage, au savonnage, à la lumière et aux intempéries.

On peut obtenir, de cette façon, quelques noirs très solides à la lumière et au savon, par copulation sur β-naphtol.

3e MÉTHODE

MÉTHODE INVERSE.

Formation du colorant par passage direct sans séchage, de la fibre imprégnée d'une solution azoïque d'une base convenable, dans une solution de phénate alcalin.

Introduction. — On sait que certains sels azoïques de bases diamines ont la propriété de se fixer en faible proportion, sur les fibres de coton.

D'un autre côté, ces bases diamines sont, pour la plupart elles-mêmes, les bases génératrices des colorants dits « substantifs pour coton ».

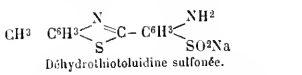
Si donc on imprègne des fibres avec ces solutions azoïques, et qu'on développe le colorant, par passage dans un phénol approprié, de façon à former par copulation, sur la fibre même, une matière colorante substantive, la coloration de cette fibre s'effectuera donc, dans ce cas, par la méthode de formation directe du colorant sur la fibre, et non plus par voie de teinture habituelle. Les colorants ainsi formés jouiront naturellement de toutes les propriétés générales des colorants substantifs (propriétés déjà énoncées dans le précédent article). C'est-à-dire qu'ils tacheront les blancs par des savonnages simultanés.

Exemple I. — Formation directement sur la fibre, du *rouge Congo*, par l'action d'une solution alcaline d'acide naphtionique $C^{10}H^5\langle^{NH^2}_{SO^3H}$ (1) (4) sur le chlorure de tétrazo-diphényle, imprégnant le coton. Le rouge Congo obtenu sera en tous points identique à celui que l'on emploie généralement par voie de teinture, et il n'y aura aucune amélioration de solidité au savonnage dans le colorant.

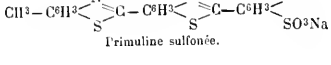
Pour obtenir *au contraire* par cette voie des colorants plus solides au savonnage, il faut nécessairement, en premier lieu, produire un précipité complètement insoluble. Il faut donc faire choix de bases ou de phénols *non sulfonés*, le groupe SO^3H, conférant surtout à ces colorants la propriété de se dissoudre en partie dans l'eau légèrement alcaline.

Les exemples suivants, obtenus avec les bases thiobenzéniques sont absolument convaincants.

Exemples II. — 1° Si l'on teint à la façon habituelle, les fibres de coton avec la déhydrothiotoluidine sulfonée ou la primuline sulfonée :



Déhydrothiotoluidine sulfonée.



Primuline sulfonée.

Si on diazote également à la façon habituelle, cette base sulfonée fixée par teinture directe sur la fibre, et qu'on développe en sulfonique dioxynaphtalène **1. 8. 4.** $C^{10}H^5\langle^{OH}_{OH}_{SO^3Na}$, on obtient une nuance rose rouge qui correspond exactement à la matière colorante connue dans le commerce sous le nom de géranine G. (Fr. Bayer). La nuance, ainsi produite directement sur la fibre, par diazotage et copulation, possède toutes les propriétés des couleurs substantives (peu solides au savonnage et coulant sur les blancs).

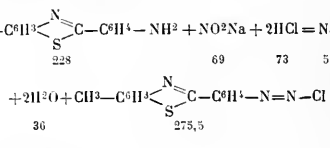
2° Si au lieu de développer avec un naphtol sulfoné, on développe simplement avec le β-naphtol ordinaire, on obtient le rouge de primuline ou le rouge Stanley de la Clayton (rouge pour drap). Ce rouge est déjà meilleur sous le rapport de sa solubilité dans les lessives et le savon, et il macule bien moins les blancs savonnés conjointement.

3° Enfin, si au lieu de faire usage de primuline sulfonée ou de déhydrothiotoluidine sulfonée, on emploie simplement la déhydrothiotoluidine (base non sulfonée), et le β-naphtol ou naphtol R ou β-naphtol carbonylé **2. 3.**, on obtient des nuances absolument insolubles, solides au savonnage et ne maculant pas les blancs. La teinture obtenue est toujours indégorgeable au frottement dans les trois cas.

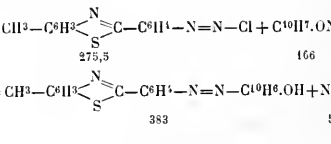
Rose-rouge à la déhydrothiotoluidine.

On procède de la façon suivante :

Préparation des liqueurs diazoïques de la déhydrothiotoluidine :



Formation du rose rouge de la déhydrothiotoluidine :



Solution A.

On délaye ou empâte parfaitement, par malaxage, dans un mortier de verre :

125 gr. de pâte de déhydrothiotoluidine à 40 % dans 100 c. c. d'eau glacée;

On ajoute 75 c. c. d'acide chlorhydrique à 22-21° B. ou 25 c. c. d'acide sulfurique à 66° B.

Lorsque le sel est bien formé, on étend avec 500 c. c. d'eau glacée, puis on diazote avec une solution glacée de 15 gr. de nitrite de soude dans 500 c. c. d'eau. On obtient alors 1000 c. c. de solution diazoïque.

Au moment de s'en servir, on étend avec 500 c. c. d'une solution glacée de 60 gr. d'acétate de soude dans l'eau.

Les cotons sont imprégnés par terrinage de cette solution diazoïque ; ils se teignent en

partie, légèrement en jaune très pâle ; puis on tord à la cheville, secoue et développe immédiatement par immersion dans la solution suivante de β-naphtol.

Solution B.

Dissoudre 40 gr. de β-naphtol dans 60 c. c. de lessive caustique à 36° B. et étendre à 10 litres avec de l'eau distillée froide.

Ces solutions s'emploient pour 1 k. 500 de coton. Les solutions A, imprégnées sur les fibres, donnent une dépense de 3 à 3,5 % de déhydrothiotoluidine. Lorsque l'imprégnation est parfaite, on passe, pour 1 k. 500 de coton, dans la solution B, étendue comme il est dit ci-dessus à 10 litres. La dépense en β-naphtol est alors de 2,5 à 3 %.

On obtient alors immédiatement une coloration rose rouge, on tord, laisse quelque temps à l'air, puis on lave, savonne et sèche.

La teinture obtenue est très solide au dégorgeage, savonnage, lessivage, hypochlorite, mais peu solide à la lumière et aux intempéries.

Avec les naphtols R, le naphtol carboxylé et le naphtol méthoxylé, on obtient des nuances plus violettes.

Celle avec le β-naphtol tire sur le *ponceau* ou sur l'écarlate diamine B.

Avec les β-naphtols disulfoniques, on obtient des roses plus violacés également ; mais l'inconvénient des couleurs substantives reparaît avec l'emploi des phénols sulfonés.

Rose rouge à la déhydrothioxylidine.

La base déhydrothioxilidine employée dans les mêmes conditions, donne des nuances tirant plus sur le violet ; et on peut pousser la nuance dans ce sens, le plus loin possible en employant le β-naphtol carboxylé conjointement.

Si au lieu de β-naphtol $C^{10}H^7OH\beta$, on emploie le méthoxy-β-naphtalène $C^{10}H^7OCH^3\beta$ (β-naphtol métho substitué), les colorants obtenus sont de toute solidité au savonnage par suite de l'introduction dans la molécule du groupe OCH^3 moins facilement saponifiable.

Remarque. — On peut, avec cette méthode, obtenir d'une façon analogue une foule de colorants assez solides, ou du moins, ayant des propriétés sérieuses au point de vue *solidité* aux lessives et aux savonnages. Il suffit de prendre un choix de bases appropriées : soit dans la série thiobenzénique, comme le *paramido-benzényltolumercaptan*, la *thioparatoluidine*, la *primuline non sulfonée*, etc. Opérer la diazotation et imprégner les fibres des liqueurs diazoïques. Si on fait agir sur ces fibres ainsi imprégnées, l'ammoniaque ou les hypochlorites, la paranitraniline, la métanitraniline ou autres bases diazotées, etc., etc., on obtient une quantité de colorants jaunes et autres nuances très solides. On peut étendre le champ de production de ces colorants sur la fibre, d'une façon analogue, avec d'autres bases et d'autres développeurs, aussi loin qu'on le voudra. L'expérience donnera une foule de colorants dont quelques-uns sont très intéressants au point de vue de leur solidité au savonnage, en même temps que celle au dégorgeage par frottement.

Il faudra observer les données déjà acquises, c'est-à-dire employer les naphtols convenables (β-naphtol ou dérivés, oxynaphtalènes non sulfonés, etc., etc.) et les bases diazotées possédant déjà une légère affinité pour la fibre cellulosique (telle que celles de la série thiobenzénique).

Il suffira *de se régler* sur la production des colorants substantifs, que la sulfonation ou l'introduction des groupes sulfoniques dans la molécule contribue à rendre solubles en grande partie. Les exemples fournis par ces matières colorantes donneront des indications. En employant autant que possible les constituants non sulfonés correspondants, ou le cas échéant, ceux sulfonés le plus légèrement (dérivés monosulfoniques), soit pour l'un des deux constituants (base ou phénol). On opérera la copulation dans les conditions des exemples énoncés plus haut, et les teintures ainsi obtenues seront soumises aux épreuves de solidité pratique.

Le seul grand inconvénient de cette méthode de teinture réside dans l'échantillonnage qui devient pour ainsi dire impossible. Mais pour des nuances n'ayant pas de limites fixées d'avance, ou ayant des limites très approchées, elle conviendra parfaitement.

Je termine ici cette étude, heureux si dans quelques passages, j'ai pu attirer l'attention des lecteurs sur ces méthodes de teintures intéressantes à beaucoup de points de vue. Elles peuvent devenir *une rénovation* de l'ancien art du teinturier, appropriée aux progrès réalisés dans la production des matières colorantes.

FRANCIS BELTZER.

Levallois-Perret, le 9 août 1902.

NOUVELLES COULEURS

BLEU ÉCLIPSE B ET G (*Geigy*

(*Échantillons nos 61 et 62*).

Ces bleus, de la classe des colorants soufrés sont intéressants par leur nuance et leur solidité, semblable à celle des couleurs de ce genre.

La dissolution se fait en présence de carbonate et de sulfure de sodium, en évitant l'emploi du cuivre. La teinture se fait à froid, les écheveaux maintenus complètement immergés, avec les bâtons courbes habituels.

Pour 100 k. de coton le bain doit contenir :

Eau	2 000 lit.
Sel de soude	5 k.
Sulfure de sodium	2,50 à 7 k. 50
Sulfate de soude	20 à 40 k.
Bleu éclipse	10 à 30 k.

Le bain se conserve et, pour une seconde teinture, il suffit d'y ajouter :

Sel de soude	3 k.
Sulfate de soude	10 —
Sulfure	Le 1/4
Bleu	Les 3/5

La teinture se fait à froid et dure 1 heure; quand on opère à chaud, la nuance est plus terne. Au sortir du bain, les écheveaux sont exprimés fortement entre des rouleaux et on leur fait subir soit un passage en bichromate (1/4 à 1/2 gr. par litre), et acide acétique (3 à 5 gr. par litre), soit un étendage à l'air. En faisant ensuite un savonnage à chaud, on rend la nuance plus belle.

Les nuances peuvent être remontées avec une couleur basique : bleu méthylène, indozine, sur bain d'alun et d'acide acétique, au bouillon; on donne une couleur au chrome : bleu gallamine, pour les nuances traitées au bichromate.

Pour la teinture du coton en bourre on opère aussi à froid en chromant ensuite ; si l'on opère avec des appareils, il faut corriger l'eau.

Les pièces se teignent aux Jiggers.

Couleurs thional (*Sandoz*)

(Échantillons nos 63 à 66.)

Chaque fabrique de couleurs a ses colorants soufrés, c'est ainsi que la fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz présente une série de bruns et un noir de ce genre sous le nom de couleurs thional.

La teinture s'effectue dans le bain suivant :

Eau	15 %
Sulfure	10 —
Sel de soude	5 —
Sel marin	50 —

Si l'on veut des nuances claires, on diminuera de moitié ; on monte au bouillon en évitant le contact de l'air. Le bain ne s'épuise pas, il peut être conservé en le nourrissant convenablement. Les nuances, par un traitement au chrome, deviennent un peu plus foncées et résistent mieux encore aux agents atmosphériques.

Pour teindre avec le noir, il faut en prendre 15 % et augmenter le sel marin (400 gr.); après teinture l'échantillon est chromé à 60° C., acide 3 % bichromate et 3 % acide acétique.

Nos échantillons n'ont pas été chromés.

Indanthrène (*Badische.*)

Dans l'étude que nous avons consacrée à cette intéressante couleur, notre collaborateur M. Blondel disait (*R. G. M. C.*, n° 62, t. 6, p. 39) : « Le chlorage suivant sa force fait passer le ton bleu de l'indanthrène au bleu verdâtre puis au vert jaunâtre, la nuance initiale étant rétablie par un simple passage en solution et en des hydrosulfites ».

Le fabricant de cette couleur : *la Badische aniline und Soda fabrik*, a voulu atténuer ce léger défaut et elle a trouvé qu'un vaporisage, de 1/2 heure à 1 heure, à 1 atmosphère, augmentait notablement la résistance au chlore ; au lieu de devenir verdâtre, la couleur perd simplement sa nuance rougeâtre et devient bleu indigo.

La résistance au chlore est encore un peu augmentée, si, avant le vaporisage on passe la marchandise 1/4 d'heure dans un bain de soude à 1 gr. par litre, chauffé à 60° C., et séchant sans laver. Mais ce traitement n'est nullement indispensable.

Violet rhoduline brillant R (*Bayer*)

(Échantillons nos 67 et 68).

Cette matière colorante basique donne des nuances d'une grande pureté, supérieures à celle du violet rhoduline ordinaire, mais d'une solidité à la lumière modérée. Le violet rhoduline brillant R s'applique à la teinture du coton mordancé au tannin et il convient très bien à l'impression directe sur coton huilé, et en général à tous les genres tannins ainsi qu'à l'impression des tissus mélangés. Les fonds des impressions en noir d'aniline peuvent être teints avec le violet rhoduline.

Les nuances obtenues avec ce violet se rongent aux agents oxydants mais non au sulfite de potasse.

L'échantillon n° 67 a été teint avec 2 % de colorant, le n° 68 a été imprimé avec la couleur suivante :

2 gr. 5 violet rhoduline brillant.
10 — acide acétique 6° B.
12 — 5 eau.
60 — gomme arabique 15 %.
15 — tannin acétique 2 %.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 9 juillet 1902.*

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents: MM. Alb. Scheurer, secrétaire, Fél. Binder, Paul Dosne, Jos. Dépierre, G. Forel, de Niederhœusern, Emilio Nœlting, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Vaucher, Fél. Weber, Eug. Wild, Ferd. Oswald ; total: 13 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Manuscrit Gonfreville. — M. Jules Garçon donne, dans son étude, un compte rendu d'essais faits par Gonfreville pour l'application comme mordants ou comme colorants d'une série d'oxydes métalliques ou de sulfures de métaux rares inusités dans l'indienne, ainsi que diverses tentatives pour animaliser le coton et le rendre apte à la teinture au moyen de couleurs de laine, pour donner au coton une préparation en acide nitrique avant l'engallage, etc. — Le comité vote l'impression de cette étude au *Bulletin*.

Liquide pour le blanchiment du coton. — M. Cuénod propose un liquide préparé par électrolyse, composé uniquement d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium, et ne renfermant ni chlorate, ni alcalis à l'état libre. Ce produit serait doué d'une grande stabilité. L'échantillon préparé le 7 avril 1902 et conservé dans une bonbonne ouverte n'avait pas perdu le 7 juin plus de 1 gramme de son chlore actif par litre.

Production : 270 grammes de chlore actif par kilowatt-heure réellement utilisée et obtention d'un liquide contenant de 15 à 20 grammes de chlore actif. — L'examen de ce réactif est confié à M. Georges Jæglé à Thann.

Boisson hygiénique proposée par M. Hofer. — Le comité de chimie n'a pas la compétence requise pour se prononcer dans des matières qui intéressent à la fois et spécialement la bactériologie et la médecine. Il prie en conséquence la Société industrielle de faire examiner la question par une commission plus qualifiée pour de pareilles études.

Réclamation de M. Dejey relativement à la décision prise par le comité concernant les rouleaux d'impression en zinc modifié.

— M. Dejey adresse à la Société industrielle la lettre suivante :

« Lyon, le 20 juin 1902.

« A Monsieur le Président de la Société industrielle de Mulhouse (Alsace).

« Monsieur le Président,

« On me communique une épreuve du prochain *Bulletin* de votre Société dans laquelle je lis que le comité de chimie s'est refusé à examiner mes nouveaux rouleaux parce que le nickelage des rouleaux de cuivre avait donné des inconvénients, et le comité ajoute que ces *inconvénients sont inhérents à tout moyen de protection des gravures par le dépôt d'une pellicule superficielle*.

« Le comité me paraît commettre une grosse erreur en confondant les bains de nickel qui sont des bains neutres, avec les bains de cyanure qui sont réducteurs, et si des accidents se sont produits par l'emploi des premiers, qui ne peuvent avoir qu'une adhérence relative, ils sont évités par les seconds, où les deux métaux sont soudés et ne peuvent se détacher l'un de l'autre.

« A l'appui de ces explications, vous me permettrez de vous énumérer les différentes catégories de nos essais.

« 1° Cuivrage après gravure. Dans une usine de notre place des rouleaux cuivrés ont imprimé des longueurs de 4000 mètres sans qu'après ce tirage l'examen à la loupe ait fait constater la moindre défaillance.

« 2° Dans une autre usine, des rouleaux, également cuivrés après gravure, ont supporté un polissage à la pierre de trois heures sans que la couche de cuivre ait été enlevée.

« 3° Enfin des rouleaux cuivrés *avant gravure ont été moletés* sur la couche de cuivre sans que celle-ci se soit détériorée en quoi que ce soit.

« Cette dernière catégorie d'essais est péremptoire; il est évident, en effet, que pour supporter le moletage, la couche de cuivre doit faire corps avec le métal sous-jacent : cette condition est obtenue par le léger amalgame dont ces rouleaux sont recouverts avant leur immersion dans le bain du cuivrage.

« Il résulte de ces essais, qui peuvent être répétés devant vous que :

« 1° La couche de cuivre fait corps avec le rouleau;

« 2° Qu'un accident de marche, tel que rayure de racle ou autre peut-être réparé comme sur les rouleaux de cuivre, puisqu'on peut polir pendant plusieurs heures;

« 3° Qu'on peut graver après cuivrage, et dans ce cas les observations du comité tombent d'elles-mêmes, puisque la gravure est faite *dans le cuivre* ;

« 4° Qu'enfin des spécialistes en matières colorantes nous ont fait espérer de nouvelles couleurs, appropriées à notre métal, ce qui rendrait le cuivrage inutile, *la seule manipulation* qui puisse être opposée *à la supériorité incontestable de nos rouleaux comme gravure et impression*.

« En sollicitant de votre Société les prix qu'elle accorde aux inventeurs, j'espérais obtenir une étude approfondie de mes procédés et non une fin de non-recevoir. Je ne crois pas léser les intérêts de personne dans mes recherches, ayant la conviction qu'un progrès quelconque est profitable à tous, et si, pour le prix de gravure que j'ai également sollicité de votre Société, je devais me heurter à un nouveau refus d'examen, je vous prierais de supprimer ma demande de votre ordre du jour, ne voulant pas exposer les intérêts que je représente à une seconde publication du genre de celle qui m'est communiquée, laquelle est de nature à nous porter préjudice.

« Veuillez donc, Monsieur le Président, me dire si je puis obtenir l'insertion de cette lettre dans votre prochain *Bulletin*, et veuillez agréer l'assurance de mon profond respect.

« J. Dejey. »

Le comité de chimie a déclaré dans sa séance du 14 mai 1902 qu'il ne s'occupera plus, à l'avenir, de perfectionnements dans les rouleaux d'impression basés sur l'emploi de pellicules protectrices déposées galvaniquement à la surface des gravures.

En prenant cette résolution, le comité n'a pas confondu les bains de cyanures. Ce n'est pas uniquement la question d'adhérence qui entre en jeu, il en est d'autres au moins aussi graves, ce sont : l'empâtement produit par le dépôt galvanique sur les finesses de la gravure et la difficulté de faire disparaître les écorchures produites par la présence accidentelle du sable dans les couleurs.

Il est clair que le rodage n'est possible qu'à la condition que la couche superficielle ait une certaine épaisseur et n'ait pas été perforée. Cette opération ne peut donc se pratiquer que sur un dépôt galvanique d'une importance déterminée et qui, par le fait même de son épaisseur, pourrait, en bien des cas, compromettre le rendement des finesses de la gravure. Cette méthode, par suite, ne saurait viser un emploi général et ne conviendra qu'au cas particulier où le dessin pourra le permettre.

L'emploi du nickelage a mis en relief ce genre d'inconvénients. C'est en présence de ces difficultés inhérentes au procédé en lui même, que le comité a décidé de ne plus s'occuper de cette question.

Quant aux rouleaux composés d'un alliage recouvert d'une couche de cuivre suffisamment épaisse et destinés à subir l'épreuve du moletage, les inconvénients reconnus jusqu'ici à ce genre de tentatives sont d'un autre ordre. On s'est buté principalement :

1° A la densité et à la cohésion trop faible de la couche de métal ;

2° A l'impossibilité d'obtenir au moletage un refoulement égal du cuivre à la fois dans les parties mates et dans les parties fines de la gravure, ces dernières refusant plus ou moins de sortir avec la netteté requise.

Le comité ne peut se refuser à l'examen des rouleaux de M. Dejey à ce double point de vue, et charge la commission nommée le 9 avril de s'occuper de cette question.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

ANILINES TRIHALOGÉNÉES SYMÉTRIQUES (Nitration des), par **K. J. P. ORTON**, (*J. Chem. Soc.*, 1902, p. 490-495).

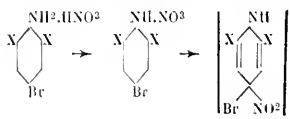
Par l'action de l'ac. nitrique en sol. acétique sur les anilines trihalogénées sym. **2 : 4 : 6**, l'atome de brome en 4 est remplacé par le groupe NO^2. Dans aucun cas le chlore n'a été déplacé ni le brome en position ortho. Les dérivés *p*-chlorés par ex: la trichloraniline donnent des nitroamines $C^6H^2Cl^3$ — $NN\text{-}NO^2$ qui se transforment ensuite en substances rouges.

Par l'action de l'acide nitrique sur les trihalogènes acétanilides l'auteur a obtenu des dérivés métanitrés sans remplacement de l'halogène (p. 500-504).

NITROAMINOBENZÈNES SUBSTITUÉS (Préparation des), par **K. J. P. ORTON** (*J. Chem. Soc.*, 1902, p. 806-814).

Les nitroamines halogénées qui se forment toujours en plus ou moins grande quantité dans l'action de l'acide nitrique sur les anilines trihalogénées ont été préparées par l'action de l'acide nitrique (exempt d'acide nitreux et de l'anhydride acétique sur les solutions des anilines trihalogénées dans l'acide acétique glacial.

La **2 : 4** dichloraniline fournit dans les mêmes conditions de la nitroamine à côté du dérivé orthonitré. Quand l'atome d'halogène en para est le brome, la solution acétique des nitroaminobenzènes trihalogénés additionnée d'une goutte d'acide sulfurique se convertit en para-nitraniline dihalogénée :



Les nitroaminobenzènes se dissolvent dans l'ac. sulfurique en dégageant de la chaleur avec une couleur pourpre ou violette ; il se dégage du brome si la molécule contient un atome de brome en para. La solution sulfurique d'un nitroaminobenzène qui a une position ortho libre, versée sur de la glace donne un précipité jaune du dérivé ortho nitré, ainsi le nitroamino **2 : 4** dichlorobenzène se convertit presque quantitativement en **2. 4** dichloro **6.** nitro aniline. La solution d'un nitroaminobenzène trihalogéné qui contient un atome de brome en para, versée sur de la glace fournit l'aniline dihalogénée paranitrée. Si l'halogène en para est le chloro on obtient des substances rouges.

Les solutions sulfuriques colorées semblent contenir des produits intermédiaires entre les nitramines et les anilines nitrées.

R. L.

EXTRACTION D'UNE GOMME ARTIFICIELLE (Moyens d') des eaux résiduaires de la fabrication de la pâte de bois (ou cellulose) par le bisulfite, par **A. SCHLUMBERGER**, pli cacheté du 1er décembre 1891 (*Bull. Soc. ind. Rouen*, 1902, p. 246).

Les eaux résiduaires dont je fais usage pour en retirer les parties gommeuses ou l'incrustant que l'on a retiré du bois pour en faire de la pâte à papier, renferment 9,20 % d'extrait sec gommeux. Soit :

Matières minérales (cendres).....	= 1,56 %
Matières organiques.....	= 7,64 %
	9,20

Les matières minérales sont formées de :

Sulfite de chaux anhydre.....	1,246
Sulfate de chaux anhydre.....	9,569
Chaux combinée aux acides organiques.	4,553
Chaux totale par litre.....	8,077
Acidité organique calculée en SO^4H^2. =	4,9 par lit.

En saturant l'acidité de cette liqueur par du marbre ou de la craie et en évaporant la liqueur claire, on finit par obtenir un liquide sirupeux qui a l'aspect et la propriété d'un mucilage gommeux, non coagulable par le borax ou le bichromate de potasse.

Lorsqu'on sépare les sels calcaires par de l'oxalate d'ammoniaque, on obtient un liquide plus clair, mais il ne paraît pas pratique de mettre en œuvre un réactif relativement coûteux, bien que l'acide oxalique perdu puisse se retrouver dans l'oxalate de chaux.

Par suite de l'évaporation, le sulfate de chaux se dépose en grande partie, si l'on a soin d'interrompre l'évaporation au point voulu pour laisser déposer le sulfate de chaux.

Le noir animal ne me paraît pas jusqu'à présent convenable pour opérer la décoloration.

Les alcalis en excès sont très nuisibles parce qu'ils brunissent considérablement.

Me réservant l'étude de cette intéressante gomme, je me borne à cette première description pour prendre date.

MATIÈRES COLORANTES

BLEU DE ROSALINE et de paraphénylène diamine, par **A. ROSENSTIEHL**, pli cacheté du 24 décembre 1891 (*Bull. Soc. ind. Rouen*, 1902, p. 246).

Le 11 mars 1886, la maison Dahl et Cie, à Barmen, a pris un brevet pour un procédé de préparation de « bleus de rosaniline solubles dans l'eau, par l'action des diamines de la série du benzène, et pour l'oxydation à la surface des tissus, des matières colorantes ainsi obtenues. »

Le procédé consiste à traiter 50 k. de rosaniline avec 50 k. de paraphénylène diamine et 3 k. d'acide benzoïque pendant 3 heures à 180° C.

La masse mordorée, fondue, est épurée à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et la matière colorante précipitée par le sel.

Ces matières colorantes teignent la laine et le coton mordancé au tannin en bleu allant au bleu gris. Leur dissolution précipite par les chromates, et les tissus teints, s'ils sont passés en une dissolution de bichromate de potasse chauffée à 60° C., se colorent en bleus gris foncés d'une grande solidité.

Voici en résumé le procédé et les propriétés des matières colorantes qui font l'objet du brevet 36 900 pris en Allemagne.

Ce brevet est périmé depuis juillet 1887, et on peut conclure de ce fait que les matières colorantes dont il est question ici n'ont pas paru offrir d'intérêt industriel.

Sans me souvenir du brevet de la maison Dahl et Cie, j'ai fait agir la paraphénylène diamine sur la rosaniline, et je suis arrivé à des résultats qui, sur les points essentiels, diffèrent de ceux mentionnés plus haut. La réaction commence déjà à 140° C., c'est-à-dire au moment où la paraphénylène diamine entre en fusion. De l'ammoniaque se dégage. A cette température relativement basse, il se forme, non pas des bleus gris, mais des bleus qui ne le cèdent en rien comme vivacité aux bleus de rosaniline connus depuis longtemps. Ces bleus teignent non seulement la laine en unissant très bien, mais même le coton non mordancé; et dans le même bain, laine et coton prennent la même nuance et arrivent à même hauteur de ton. Par ces caractères, ces bleus se placent au rang des matières colorantes les plus intéressantes pour l'industrie.

Si la maison Dahl n'en a pas observé la formation, cela tient à une circonstance en apparence peu importante. D'après le brevet, on chauffe à 180° C.; c'est la température à laquelle se font, on le sait, les bleus phénylés ordinaires. Or, à 180°, les nouveaux bleus sont fort instables, surtout dans le milieu où on les forme. Ils passent au gris d'autant moins coloré en bleu, que la durée de la chauffe a été plus longue.

On se souvient que l'un des caractères des bleus gris découverts par la maison Dahl, c'est de pouvoir être oxydés sur fibre et de passer au noir-bleu. Or, cette oxydation se fait non seulement par le bichromate, mais par l'air à la température de leur formation. De sorte que si l'on n'exclut pas l'air avec soin des vases où l'on opère, on fait à la fois deux réactions : on forme du bleu et on l'oxyde à mesure, ce qui produit du noir.

Dans mes expériences, les précautions nécessaires sont prises en conséquence pour exclure l'air. Les appareils sont préalablement balayés par un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage, lequel courant est maintenu pendant toute la durée de la chauffe.

A cette condition absolument nécessaire, j'ai ajouté une autre modification.

En employant poids égaux de rosaniline et de paraphénylène diamine, ainsi que l'indique le brevet, on emploie trois mol. de cette dernière pour une de la première. Et malgré cet excès de réactif, la réaction reste incomplète, parce que la masse fondue est très peu liquide, ce qui rend le contact intime des réactifs fort imparfait.

J'ai donc fait intervenir, à titre de dissolvant, l'aniline, les deux toluidines, les xylidines commerciales. La différence d'action est très considérable : l'on obtient, avec la même dose de paraphénylène, diamine un bleu beaucoup moins violet.

L'aniline et ses homologues ont encore un autre avantage : l'oxydation de la paraphénylène diamine et des bleus qui en résultent est notablement entravée, ce qui facilite la manipulation.

En dosant l'ammoniaque qui se produit pendant la réaction, on constate aisément trois phases correspondant à trois états de phénylation :

1 mol. de rosaniline + 3 de paradiamine dégagent 1 mol. d'ammoniaque, et il se forme un *violet bleu*.

1 mol. de rosaniline + 3 de paradiamine + de l'aniline, dégagent dans les mêmes conditions de temps et de température 2 mol. d'ammoniaque. Il se forme un *bleu*.

1 mol. de rosaniline + 5 mol. de paradiamine, dégagent 3 mol. d'ammoniaque, et il se forme un bleu plus verdâtre que les précédents.

Le même résultat est atteint avec un mol. de rosaniline + 9 mol. de paradiamine + aniline, la réaction est plus complète et le bleu plus vif que dans le cas précédent.

L'aniline (et ses homologues) favorise donc largement la réaction, sans paraître intervenir d'ailleurs par sa matière même.

En résumé, j'ai constaté la formation de trois combinaisons différentes, correspondant à des rosanilines, mono-, bi- et tri-substituées.

Caractères chimiques des bleus de paradiamine.

Les bases de ces matières sont insolubles dans l'eau; l'aniline, l'alcool les dissolvent et se *colorent en brun*.

Les sels de ces bases sont bleu.

Leur solubilité dans l'eau varie avec l'acide qui a servi à les former, et rappelle la solubilité des sels correspondants de paraphénylène diamine.

Le sulfate est à peine soluble dans l'eau. Le chlorhydrate, l'oxalate se dissolvent bien. Ces sels sont des sels acides que l'eau décompose. En les lavant avec de l'eau salée, on constate que l'eau de lavage est acide. Et ce départ d'acide dure jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un sel monoacide, lequel est encore bleu, mais insoluble dans l'eau.

Il suffit d'aciduler l'eau pour le redissoudre.

La solution des sels acides teint, ainsi qu'il a été dit plus haut, directement le coton non mordancé. Le sel neutre, bleu, se fixe sur le coton, l'acide mis en liberté reste dans le bain. Le coton favorise la dissociation du sel acide en sel neutre insoluble et en acide libre, et c'est cette dissociation qui paraît être le motif de la fixation de la matière colorante sur la fibre non mordancée.

L'addition d'un peu de sel favorise la teinture. Les teintures sur laine se font aussi en bain acide; la couleur offre à l'air, à l'eau et au savon une résistance remarquable.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE CES BLEUS.

Action de l'acide sulfurique.

L'acide monohydraté dissout les bleus ; la dissolution est colorée en orangé rouge. Il se forme du sulfate peu soluble dans l'eau, et la réaction s'arrête là, et même au-dessus de 100° et avec dix parties d'acide, l'action chimique ne va pas au delà.

L'acide fumant attaque vivement ces bleus.

On distingue aisément deux phases, peut-être y en a-t-il un plus grand nombre.

Le premier effet de l'acide fumant est de produire un acide bleu, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, teignant la laine à la manière des bleus alcalins.

Les sels alcalins sont incolores, les acides les colorent en bleu.

Le deuxième effet de l'acide fumant est de produire des acides bleus entièrement solubles dans l'eau.

Comme le précédent, cet acide forme des sels basiques incolores, des sels neutres et des sels acides qui sont bleus. Ils teignent la laine en bleu pouvant être poussé jusqu'au noir; ce bleu ne décharge pas et unit bien.

Action de l'iodure de méthyle.

L'iodure de méthyle agit sur les bleus, en solution alcaline alcoolique, et il se forme divers produits d'un degré de méthylation plus ou moins avancé.

La méthylation a pour effet chimique de diminuer la basicité dans une forte mesure.

Les bleus méthylés ne se dissolvent plus qu'en présence d'un grand excès d'acide. La couleur de la solution est plus verte que celle du bleu non dissous. L'addition d'eau précipite le bleu.

Ces matières, malgré leur faible solubilité, teignent la laine en bleu d'autant plus verdâtre que la méthylation est plus avancée.

Leur étude n'est pas achevée.

Benzylation.

Le chlorure de benzyle en présence de carbonate de soude ne paraît pas agir à froid sur ces bleus, mais il agit au bain-marie.

Les bleus benzylés sont moins solubles que le point de départ, mais ils teignent la laine en bain acide en bleu de même nuance.

Ces bleus se sulfonent de même et les acides sulfonés teignent de même la laine : les couleurs sont unies et résistent au frottement.

Action de l'acide azoteux.

Les bleus se diazotent à la manière des amines, et les diazo dérivés se copulent aux amines et aux phénols. L'étude de ces composés est à peine commencée.

Le diazo dérivé, bouilli avec de l'eau acidulée, donne une dissolution jaune qui, à l'air, se couvre d'une pellicule bleu mordorée, à la manière de la cuve d'indigo. Les tissus de coton, de laine et de soie, trempés dans cette dissolution et exposés à l'air se colorent en bleu. Cette coloration est solide aux acides, passe au brun dans la soude caustique et redevient bleue dans le bain acide ou dans l'eau. Cette réaction est à peine étudiée.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Préparation des cyanures alcalins** *[Graig et Paterson]* (E. P. 22121, 5 déc. 1900-30 nov. 1901).

Avant de dissoudre les cyanures alcalins bruts dans l'ammoniaque liquéfiée pour les purifier, on ajoute des substances qui transforment les sulfures et les carbonates en produits insolubles. Par ex: pour les sulfures, on ajoute du chlorure, cyanure ou de l'oxyde de plomb, ou du cyanure ou oxychlorure de zinc ou de cadmium et, pour insolubiliser les carbonates, des chlorures ou cyanures de barium et strontium.

Fabrication des cyanures alcalins *[Deutsche Gold Silber Heideanstalt]* (E. P. 3329, 15 fév. 1901-30 janv. 1902).

Perfectionnement à l'E. P. 21820[00].

Production d'acides ichtyolsulfoniques *[Helmers]* (E. P. 6795, 1[er] av. 1901-23 janv. 1902).

Les produits de l'action de l'ac. sulfurique sur les huiles minérales ou de goudron sont neutralisés par des bases organiques (aniline, pipérazine), ce qui donne des sels solubles et des sels insolubles. Les solutions des sels solubles sont évaporées, elles contiennent plus de soufre que les sels solubles.

Fabrication des cyanures *[Rosoiter, Crowther et Albright]* (E. P. 4403, 1[er] mars 1901-31 déc. 1901).

$$Cu^2\,CNS^2 + 2\,Cu + H^2 = 2\,Cu^2S + 2\,HCN.$$

Préparation de solutions de caséine *[Just]* (E. P. 4207, 27 fév. 1901-2 janv. 1902).

MINÉRAUX. — **Procédé pour l'oxydation électrolytique de solutions de sels de chrome** *[C. Schneider]* (E. P. 19029, 24 oct. 1900-12 oct. 1901).

Emploi des sels de vanadium pour la production catalytique d'acide sulfurique *[E de Haen]* (E. P. 8545, 25 av. 1901-27 fév. 1902).

Emploi des oxydes ou des sulfates de Cu, Cr, Mn dans la production catalytique d'anhydride sulfurique *[Chem. Fabrik Mannheim et A. Clemm]* (E. P. 4610, 4 mars 1901-9 janv. 1902).

Fabrication de l'ac. nitrique *[W. Ostwald]* (E. P. 698, 9 janv. 1902-20 mars 1902).

On fait passer un mélange d'air et d'ammoniaque sur du platine au rouge.

MATIÈRES COLORANTES.

COULEURS SOUFRÉES. — **Production de sulfo-conjugués des alcoyl-*p*-amino-*p*-oxydialphylamines et des mat. color. dérivées contenant du soufre** *[Geigy]* (E. P. 12578, 20 juin 1901-6 mars 1902). — Voy. *R. G. M. C.*, 5, 277, B. F. 310809.

Colorants brun substantif [*Badische*] (E. P. 10728, 23 mai 1901-20 mars 1902). — Voy. B. F. 311190, *R. G. M. C.*, **5**, 277.

Fabrication de mat. color. soufrées pour coton dérivant des 1.8 dinitronaphtalène [*Meister*] (E. P. 8636, 26 avr. 1901-27 mars 1902). — Voy. B. F. 309981, *R. G. M. C.*, **5**, 277.

Préparation de dialcoylaminooxydiphénylamines et de colorants bleus dérivés [*Cassella*] (E. P. 7726, 15 av. 1901-10 av. 1902). — Voy. B. F. 303524, *R. G. M. C.*, **6**, 22.

Fabrication de colorants soufrés verts *Us. Chimiques Bâle*] (E P. 2722, 3 fév. 1902-20 mars 1902).

On chauffe 64 k. paranitrochlorobenzène, 56 k. paranitrophénol 300 k. de solution de soude caustique à 40 % pendant 4 h. dans un appareil à reflux. On distille l'alcool et chauffe le résidu avec 360 k. de sulfure de sodium, 160 k. de soufre, jusqu'à fusion, puis siccité à 140-150° C.

En substituant le paradichloronitrobenzène au paranitrochlorobenzène, on obtient un colorant vert plus jaune.

NATURELLES. — **Préparation d'un colorant avec les graines de coton** [*American By-Products Co*] (E. P. 19587, 1er oct. 1901-20 mars 1902). = B. F. 314629. — Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 193.

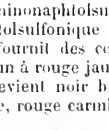
TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Production d'une mat. color. bleu verdâtre** [*Léonhardt*] (E. P. 2907, 11 fév. 1901-23 janv. 1902).

On ajoute 3,5 p. de tétraméthyldiaminobenzhydrol et 4 p. de paratoluènesulfonate de sodium à 45 p. d'ac. sulfurique conc. et chauffe au b. m. jusqu'à disparition de l'hydrol. On isole le leuco formé, sulfone en ajoutant 1 p. de son sel de sodium à 5 p. d'ac. sulfurique fumant 20 % SO^3 à 70°C. On isole le sel de Na du leucodisulfoné en passant par le sel de Ca et oxyde au moyen de bioxyde de plomb et d'ac. acétique.

La couleur se dissout dans l'eau, la solution bleue se décolore lentement par la soude à froid ; l'addition d'acide acétique ramène la couleur.

AZOÏQUES. — **Production de mat. color. azoïques** [*Badische*] (E. P. 7632, 13 av. 1901-6 fév. 1902).

La combinaison du diazo du-**1**-chlor.-**3**-amino-**4**-phénol-**5**-sulfo (B. F. 301530 et E. P. 11348[00])



avec le **2.5.7** aminonaphtolsulfonique, le **2.5.7** phénylaminonaphtolsulfonique ou le β-naphtol en solution alcaline fournit des colorants teignant la laine en rouge brun à rouge jaune, par chromatage sur la fibre elle devient noir bleu ou bleue ; avec le sulfate de cuivre, rouge carmin.

Fabrication de nouveaux composants azoïques et des mat. col. azoïques [*Meister*] (E. P. 7250, 6 av. 1901-6 fév. 1902). — Voy. *R. G. M. C.*, 273, B. F 309794.

Production de colorants monoazoïques teignant la laine par l'addition de sels de cuivre en nuances bleues [*Act. Gesell*] (E. P. 8800, 29 av. 1901-20 fév. 1902). — Voy. B. F. 310410, *R. G. M. C.*, **5**, 273.

Fabrication de matières colorantes monoazoïques orangées à rouge, appropriées à la préparation des laques [*Meister*] (E. P. 16409, 15 août 1901-13 fév. 1902). — Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 49, B. F. 313598.

Production de 1-chloro-3-amino-4-phénol-5-sulfo et produits intermédiaires [*Badische*] (E. P. 12021, 12 juin 1901-27 mars 1902). — Voy. B. F. 311722, *R. G. M. C.*, **6**, 20.

Colorants rouges tirant sur mordants [*Badische*] (E. P. 6543, 29 mars 1901-30 janv. 1902). — Voy. *R. G M. C.*, **5**, 273, B. F. 307573.

Préparation de mat. color. pour le coton [*Badische*] (E. P. 4609, 4 mars 1901-23 janv. 1902).

On obtient une matière colorante teignant le coton en belles nuances bleues résistant à la lumière et à l'action de solution diluée et bouillante de bisulfite de sodium par combinaison de une molécule de dianisidine tétrazotée avec une mol. d'acide **2**-phénylamino-**5**-naphtol-**7**-sulfonique et une mol. de **1.8**-amino-naphtol, **4** ou **5** sulfo.

Le phénylaminonaphtolsulfonique se prépare d'après la E. P. 18726[00] par l'action du sulfite d'ammoniaque sur le **2.5** dihydroxynaphtalène **7** sulfo.

INDIGO. — **Fabrication d'indigo artificiel au moyen de l'α-thio-isatine** [*Geigy*] (E. P. 6878, 2 av. 1901-6 fév. 1902. — Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 276, B. F. 309768.

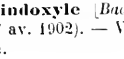
Production de l'indigo en partant de l'indol [*Badische*] (E. P. 9613, 8 mai 1901-27 fév. 1902). — Voy. B. F. 310880, *R. G. M. C.*, **5**, 276.

Composés halogénés de l'indoxyle et dérivés bromés de l'indoxyle [*Badische*] (E. P. 11358, 3 juin 1901-3 av. 1902). Voy. B. F. 311536, *R. G. M. C.*, **6**, 22.

Dérivés monoacétylés de l'acide indoxylique et de l'indoxyle [*Badische*] E. P. 9774, 10 mai 1901-17 av. 1902). — Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 22, B. F. 311562.

Fabrication de l'indoxyle et de ses homologues [*Meister*] (E. P. 26061, 20 déc. 1901-27 mars 1902).

On chauffe des composés organiques de la série aromatique qui contiennent un ou plusieurs groupes :



(R = phényl, tolyl, etc.) à température élevée avec des corps inorganiques capables de décomposer l'eau, comme les métaux alcalins et alcalino-terreux, les amidures alcalins, les carbures de métaux.

Comme composés organiques, on emploie : 1° La phénylglycine, ses homologues, sels, éthers, amides et les anhydrides de ces corps ; 2° la phénylglycinylphénylglycine, ses homologues, sels, éthers et amides ; 3° l'α-phénylhydantoïne, la diphénylhydantoïne et leurs homologues.

Ex. : 1° 42 p. potasse caustique, 30 p. soude caustique, 5 p. sodium, 10 p. sel de K de phénylglycine, ou quantité équivalente d'un autre corps, à 180-200° C.

2° 25 p. cyanure de potassium, 25 p. amidure de sodium, 20 p. sel de Na de l'orthotolylglycine.

3° 28 p. potasse caustique, 20 p. soude caustique, 5 p. azoture de magnésium, 5 p. α-phénylhydantoïne.

4° 63 p. potasse caustique, 45 p. soude caustique, 15 p. carbure de calcium, 15 p. sel de K. de la phénylglycinylphénylglycine.

ANTHRACÈNE. — **Colorant bleu de la série de l'anthracène** [*Badische*] (E. P. 12185, 14 juin 1901-23 janv. 1902). Voy. B. F. 309503, *R. G. M. C.*, **5**, 274.

Production de nouveaux dérivés contenant de l'azote de la série de l'anthracène [*Bayer*] (E. P. 7398, 10 avr. 1901-13 févr. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 271, B. F. 309612.

Colorants de l'anthracène allant du bleu au vert [*Badische*] (E. P. 7194, 4 avr. 1901-6 mars 1902). Voy. B F. 309761, *R. G. M. C.*, **5**, 275.

Production des dérivés de la série anthracénique [*Bayer*] (E. P. 8924, 30 avr. 1901-13 mars 1902). Voy. B. F. 310329, *R. G. M. C.*, **5**, 275.

Préparation de mat. color. de la série de l'anthracène [*Meister*] (E. P. 7541, 12 avr. 1901-27 févr. 1902). Voy. B. F. 309772, *R. G. M. C.*, **5**, 275.

Production de dérivés de la série anthracénique [*Bayer*] (E. P. 9999, 14 mai 1901-27 mars 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 271, B. F. 310585.

Principes colorants et colorants sulfonés au moyen d'oxyméthylanthraquinone halogénée [*Badische*] (E. P. 9694, 9 mai 1901-3 avr. 1902). Voy. B. F. 311103, *R. G. M. C.*, **5**, 277.

Préparation de colorants sulfonés de la série de l'anthracène et de leurs matières premières [*Badische*] (E. P. 10886, 25 mai 1901-27 mars 1902). Voy. B. F. 311357, *R. G. M. C.*, **5**, 277.

Production de colorants de la série de l'anthracène [*Badische*] (E. P. 1357, 21 janv. 1901-14 déc. 1901). Voy. B. F. 307104, *R. G. M. C.*, **5**, 184.

Production de tétra et de polyoxynaphtalène et leur application en teinture [*Badische*] (E. P. 23887, 31 déc. 1900-14 déc. 1901). Voy. B. F. 307554, *R. G. M. C.*, **5**, 184.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Procédé pour métalliser les tissus [*Danilewsky, Tourchaninoff et Timonoff*] (E. P. 5516, 15 mars 1901-23 janv. 1902).

On débarrasse le tissu des matières étrangères en le traitant par des solutions acides ou alcalines, puis on dispose sur un côté du tissu une couche métallique adhérente et s'en sert comme cathode pour déposer par un courant le métal voulu dont on fait l'anode.

Traitement de la nitrocellulose pour la fabrication de filés soyeux [*Soc. an. Prod. Chim. de Droogenbosch*] (E. P. 5076, 9 mars 1901-6 mars 1902).

La nitrocellulose lavée avec un léger excès d'ammoniaque est séchée dans un courant d'air chaud, chargé d'ammoniaque pour lui enlever son eau d'hydratation (25-30 %) et neutraliser toute trace d'acide avant la dissolution pour préparer des filés.

Composé pour le blanchiment [*E. M. Taylor*] (F. P. 3071, 13 fév. 1901-30 janv. 1902).

L'auteur revendique l'emploi de crésol ou de créosote additionnés de carbonate de sodium ou de soude caustique, d'acide gras et de colophane pour le blanchiment des tissus et filés de fibres végétales.

Perfectionn. aux procédés de lavage et de blanchiment [*Moll et Dickhuth*] (E. P. 5326, 13 mars 1901-13 mars 1902).

Pour éviter les poussières formées pendant la dissolution du peroxyde de sodium et les pertes d'oxygène, on l'agglomère en boules, en tablettes, seul ou mélangé à du carbonate de sodium.

Appareil pour merceriser les filés [A. *Römer*] (E. P. 19555, 1er oct. 1901-27 mars 1902). Voy. B. F. 306826, *R. G. M. C.*, **5**, 278.

Cylindre perfectionné pour les machines à teindre [*Wagstoff*] (E. P. 3907, 23 fév. 1901-31 déc. 1901.

Ces cylindres, légers et durables, sont formés d'un axe, entouré d'un cylindre d'acier maintenu, si nécessaire par des disques intérieurs et fixé par les extrémités et des écrous.

Procédé pour éviter l'affaiblissement du coton teint avec les couleurs soufrées [*Cassella*] (E. P. 2927, 11 févr. 1901-14 déc. 1901). Voy. B. F. 308238, *R. G. M. C.*, **5**, 187.

Perfectionn. à la teinture des couleurs soufrées [*Bayer*] (E. P. 6429, 27 mars 1901-23 janv. 1902).

On prévient l'affaiblissement des tissus teints avec les couleurs soufrées en les lavant après le fixage pendant 10′ dans un bain de carbonate de soude (1 : 1000). Les tissus ainsi traités ne diminuent pas de résistance par vaporisage ou pressage à chaud.

Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec mercerisage du coton [*Badische*] (E. P. 6644, 29 mars 1901-27 févr. 1902), Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 281, add. B. F. 286961.

Tannage et teinture des peaux [*T. C. Pawley*] (E. P. 26261, 23 déc. 1901-13 mars 1902).

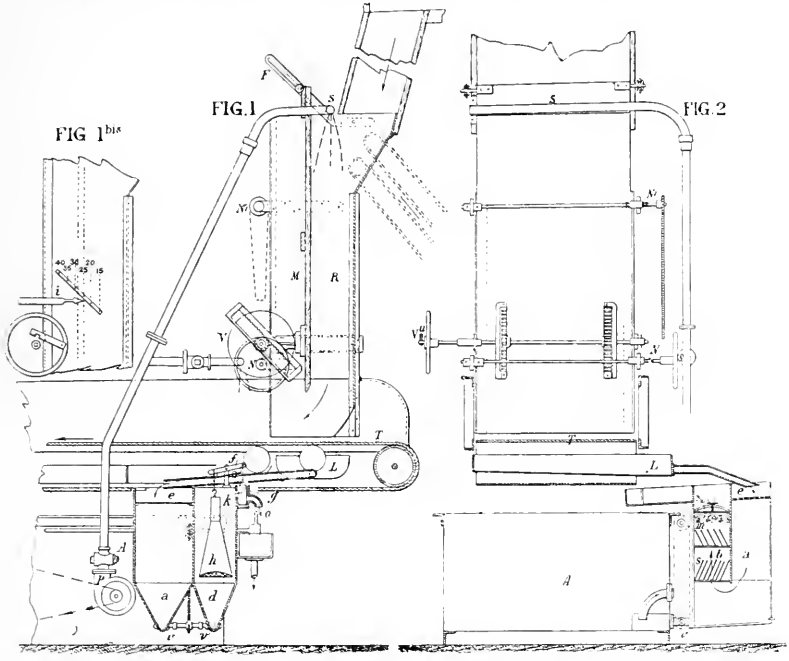
On laisse tomber la liqueur pour tanner ou teindre sur les peaux suspendues parallèlement, au moyen d'une cuve à fond perforé ou de tubes perforés. Une pompe remonte la liqueur qui a passé sur les peaux jusqu'à ce qu'elle soit épuisée.

BREVETS FRANÇAIS

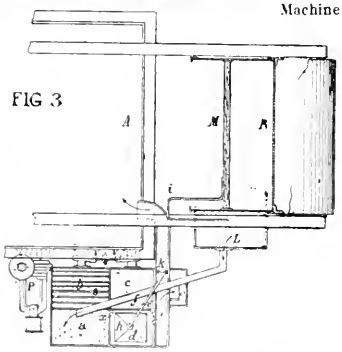
BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Perfectionnements apportés aux appareils de traitement des matières textiles et plus spécialement de la laine en vue de son dégraissage, dessuintage, lavage, acidage, désacidage et teinture par des procédés continus et méthodiques [*Georges Malard*] (B. F. 317255, 31 déc. 1901-6 mai 1902).

Le tablier de cette machine marche très lentement et est chargé d'une couche de laine relativement épaisse qui alimente directement la laveuse d'une façon régulière et sur toute la largeur du premier bac.



Machine à dessuinter la laine.



Pour maintenir sur la table de la dessuinteuse une hauteur toujours égale pour une laine donnée, et d'autre part pour pouvoir modifier cette hauteur d'une façon précise pour les différents genres de laines plus ou moins sales et dont le lavage est plus ou moins difficiles, on dispose une caisse ou cheminée de descente, placée verticalement ou légèrement inclinée au-dessus du tablier T à l'entrée de la dessuinteuse (voir fig. 1 et 3), et un mécanisme permettant de changer parallèlement l'écartement entre les deux anneaux de la cheminée de descente et la distance du panneau M au tablier sans fin T.

Le panneau M repose, par deux crémaillères faisant un angle de 45° avec la verticale, sur deux petits pignons que peut actionner l'arbre du volant V.

Deux gougeons débordant l'arête supérieure du panneau s'engagent dans des galets guidés dans des fourches ou éclisses F également inclinées à 45°.

Les côtés latéraux de la boite ou caisse de descente sont constitués par des tôles de fer ou de cuivre rivées dans des fers à T.

Ces tôles, du côté de la sortie de la laine, peuvent être écartées ou rapprochées au moyen des tiges NN filetées à un bout et engagées dans des pièces en fonte rivées sur lesdites tôles. Si elles sont écartées, le panneau M est libre, et, en manœuvrant le volant V, il se déplace suivant la direction des crémaillères.

De cette manière, si la ligne inférieure de la porte s'écarte du panneau fixe R de 100 millimètres, elle s'élèvera de même de 100 millimètres.

La tige de réglage du volant V se termine par un carré dans lequel peut s'engager une échancrure pratiquée dans un fer plat en clef *u* qui maintient à la position voulue figure 1 *bis*.

Une aiguille *i* fixée sur la porte est divisée pour indiquer sur un des côtés latéraux la position de celle-ci.

Des chiffres marquent les positions successives en gradin et permettent de spécifier le réglage choisi.

Lorsque la porte se trouve en place, on actionne les tiges XX, de manière à ramener les tôles latérales contre les tranches de la porte, lesquelles ont été garnies d'une bande de cuir ou de caoutchouc souple, ce qui permet d'obtenir un joint étanche.

La tôle formant le panneau fixe R est légèrement pliée à sa partie inférieure de manière à refouler la matière vers la sortie du côté de la laveuse.

Cette conduite de descente, sert aussi comme prolongation verticale du tablier, l'opération y commence en y amenant le liquide actif ou le premier liquide d'épuisement.

La durée du trempage est augmentée et la laine se tasse et forme une haute couche filtrante à travers laquelle le liquide se charge rapidement de suint et atteint une densité très élevée.

De plus, il sort moins trouble et emporte moins de matières étrangères formant des insolubles dans le salin obtenu après calcination.

La première pompe P peut continuer à arroser la couche de laine sortant de la cheminée et un robinet, placé sur ce branchement inférieur du tuyau de refoulement, permet de régler l'arrosage supérieur S.

Le dessin représente le cas d'une installation plus compliquée où est alimentée la dessuinteuse avec la laine sortant d'une ouvreuse-batteuse placée à un étage supérieur.

Une déviation de la conduite amène la laine battue dans la caisse inférieure verticale et sous le jet d'arrosage établi à une hauteur convenable.

Le liquide qui s'écoule sous la cheminée est recueilli dans une sorte de nochère I et dirigé dans un petit appareil pour en contrôler l'état, vérifier la force, la densité, la température, la décantation des impuretés, l'expulsion des dépôts ou des écumes.

Cet appareil se compose d'une boîte généralement en fonte, divisée en quatre compartiments *a*, *b*, *c*, *d*, dans lesquels le liquide se rend successivement en passant par le bas de *a* dans *b* et de *c* dans *d* et par le haut de *b* dans *c*.

Les liqueurs chargées destinées à entretenir la force du bain tombent en mince filet continu dans le compartiment *a* et leur mélange est parfait grâce au parcours en siphon.

Le compartiment *b* est muni d'une boîte ou caisse en tôle de cuivre perforée *m* garnie de matière filtrante.

Dans le compartiment *d* à niveau constant, se trouvent les thermomètres-aréomètres-densimètres *x*, servant de témoins pour le contrôle, et un flotteur pèse *h* pouvant accomplir certaines manœuvres.

Les boues décantées se rassemblent à la partie conique inférieure d'où on les expulse par les robinets *v* dans le premier compartiment A du bac de la machine.

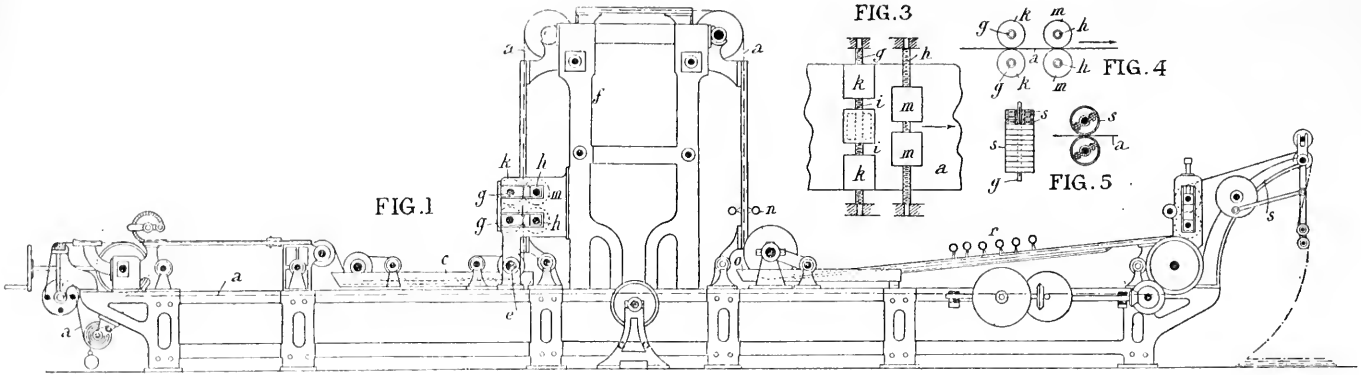
Machine pour mercerisage des tissus à l'état tendu *Paul Kahn* (B. F. 316963, 16 déc. 1901-21 avr. 1902).

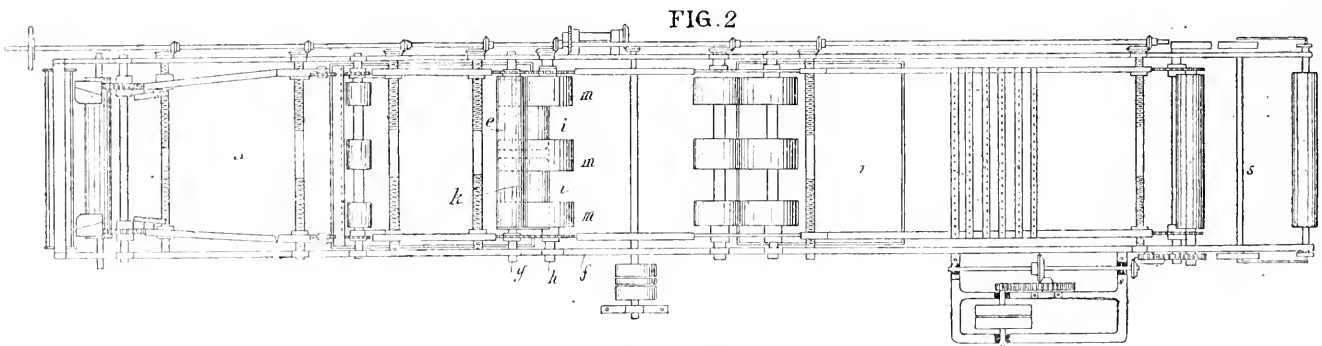
Avec les machines à merceriser les tissus connues jusqu'à présent, on trouve le trempage de la pièce de tissu à l'état tendu avec la lessive de soude; après que l'imprégnation avec la lessive de soude est produite, les tissus sont tendus. Le trempage de ces derniers avec la lessive de soude même est produit en outre au moyen d'un dispositif d'arrosage ou d'injection qui est disposé au-dessus d'un aspirateur et le mode d'emploi de ce procédé est dans son ensemble peu avantageux, parce que l'imprégnation du tissu avec la lessive de soude dure proportionnellement trop peu de temps.

Avec la présente invention, cet inconvénient est évité parce que pour l'enlèvement de la lessive de soude du tissu, on fait usage de rouleaux compresseurs pouvant s'ajuster à toutes les largeurs convenables d'étoffes, placés l'un derrière l'autre dans une disposition extrêmement simple et pouvant être déplacés à volonté, ce qui rend possible d'effectuer l'imprégnation du tissu déjà dans un état tendu; à cet effet, le tissu est conduit dans un réservoir étroit ou en forme de bassin contenant la lessive de soude. Ce mode de travail fait que le tissu reçoit un brillant uniforme et ne peut ni s'étirer ni diminuer de largeur ou de longueur; on peut même, avec la machine, viser à obtenir une largeur de tissu dépassant la largeur primitive.

Après que le tissu *a* a été placé sur la machine disposée suivant la longueur dudit tissu, ce dernier est conduit au moyen des chaînes à pointes ou à aiguilles *b* dans un long bassin *c* rempli de lessive de soude; il est imprégné à fond dans ce bassin et il arrive ensuite, après avoir passé derrière le rouleau conducteur *e*, entre un système de rouleaux compresseurs disposés sur un montant en forme de tambour. Les rouleaux de compression peuvent avoir une construction d'un genre différent. Une fois, ils peuvent être constitués, comme les figures 3 et 4 le font voir à deux ou un plus grand nombre de paires d'axes disposés l'un derrière l'autre *g*, *h*, sur lesquels — séparés l'un de l'autre par une distance *i*, — plusieurs corps de cylindre *k*, *m*, sont montés de telle façon que l'intervalle *i* existant entre les deux corps de cylindre *m*, corresponde aux corps de cylindre arrière *k*. Si l'on meut le tissu *a* imbibé de la solution de soude vers l'avant dans le sens de la flèche, ainsi une bande de tissu correspondant à la longueur du corps de rouleau *m*, devient tout d'abord comprimée pour en extraire le liquide, et les endroits de l'étoffe qui sont encore imbibés de la solution sont comprimés par les corps de cylindres-arrière. On peut ainsi effectuer, par la disposition très simple d'une telle paire de cylindres, un enlèvement complet de la solution de soude. Le déplacement des cylindres pour le but indiqué peut s'effectuer soit en plaçant ces rondelles entre eux, soit encore mieux de la manière suivante : les axes *g* et *h* sont munis d'un filetage sur lequel les moyeux des corps de cylindres *k* et *m* sont vissés à la façon d'écrous; dans ce dernier cas, il faut évidemment une disposition qui empêche la rotation des cylindres sur leur axe.

On pourrait cependant atteindre le même but au moyen de la construction représentée dans la fig. 5 qui pourrait être réalisée avec une seule paire d'axes. Le corps du cylindre devrait alors être constitué par des poulies en deux pièces étroites, séparées, qui seraient parfaitement ajustées l'une à côté de l'autre. Suivant la largeur du tissu traité, on peut enlever ou mettre plus ou moins de poulies étroites. Après que la bande de tissus a passé le système des cylindres presseurs qui vient d'être décrit, elle





Machine à merceriser les tissus à l'état tendu.

1, élévation; 2, plan.

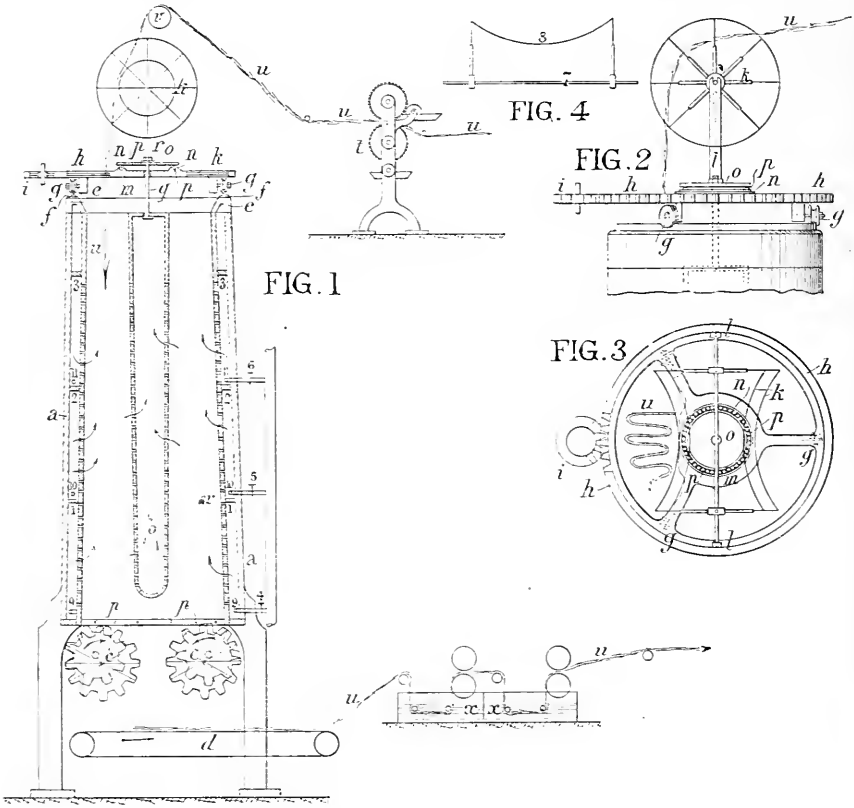
arrive au dispositif d'injection *n* fixé par le montant en tambour *f* avec lequel on enlève au moyen d'eau chaude et froide la solution de soude qui peut y être encore contenue. L'eau s'écoule ensuite dans un second petit réservoir *o* et elle peut plus tard être employée pour un but quelconque.

Le tissu est encore une fois lavé par le dispositif d'injection *r*, étant toujours dans un état tendu, et il arrive finalement presque entièrement privé de solution de soude sur le support *s* où il est maintenu à la manière ordinaire.

Comme le dispositif de tension de tissu est maintenu par la tige *t* en liaison directe avec le dispositif de déplacement du système de cylindres presseurs, il ne se produit ni étirage, ni rétrécissement du tissu. Ce dernier conserve beaucoup mieux une tension uniforme et acquiert par suite un brillant uniforme.

Appareil de vaporisage pour le traitement des tissus [*Peltzer et fils*] (B. F. 317366, 28 déc. 1901-10 mai 1902).

L'appareil se compose essentiellement d'une boite conique *a* à double paroi, disposée verticalement; la



Appareil de vaporisage pour le traitement des tissus.

1, élévation et coupe partielle verticale; 2, vue extérieure de la partie supérieure; 3, vue de dessus; 4, vue de détail.

paroi inférieure est perforée et l'espace intermédiaire est divisé au moyen des cercles 1, 2, 3 en quatre compartiments qui communiquent respectivement avec les prises de vapeur 4, 5, 6, la vapeur étant distribuée par les serpentins perforés 9, 10, 11.

Dans l'axe de cette boite est suspendu un tube *b* également perforé au moyen d'un dispositif spécial décrit plus loin.

A la sortie inférieure du cône sont disposés deux cylindres à grosses cannelures *cc* qui se meuvent au-dessus d'une toile sans fin *d*.

Le rebord supérieur *ee* du cône extérieur *a* est surmonté d'un rail circulaire *ff* sur lequel roulent les trois galets *ggg* montés à la partie inférieure d'une couronne *hh*. Celle-ci, qui reçoit un lent mouvement de rotation par le pignon *i*, porte et entraine dans son mouvement le guide hyperboloïdique *k*, supporté par deux montants *ll*, fixés à la jante de la roue *h*.

Le moyeu *m* de cette roue porte une rainure circulaire *nn*, dans laquelle roulent librement une série de billes *pp*; sur ces billes repose le plateau *o* qui, par l'intermédiaire du boulon *q*, retenu par l'écrou *r*,

maintient suspendu le tube perforé *b*. Grâce à cette disposition, le tube *b* reste fixe, c'est-à-dire qu'il ne participe pas au mouvement rotatif que lui communiquerait forcément la roue dentée qui le supporte.

Cela étant, voici comment fonctionne l'appareil ci-dessus décrit :

Au début de la journée, on passe à la base du cône *a* des baguettes *sss* destinées à maintenir les premières spires de ruban introduites.

Cette précaution prise, on met en marche l'imprimeuse *t* et l'on conduit la tête du ruban *u* sur l'entraîneur *v*. Le ruban passe alors sur le guide hyperboloïdique *k* qui le dépose en spirales ondulées au fond du cône, comme le montre la figure 3. Spirale par spirale, le ruban atteint bientôt le niveau *w*. A ce moment, on ouvre le robinet de la prise de vapeur 4 et le vaporisage commence. Quand la laine toujours affluente atteint le niveau 2, on ouvre le robinet 5, et quand elle arrive au niveau 3, on ouvre le robinet 6.

Enfin, lorsque tout le cône est rempli, on enlève les baguettes *sss* et on met en mouvement les cannelées *cc*, la table *d* et la rinceuse *xx*; le ruban se dégage peu à peu du cône et s'étale sur la table *d* sans s'entremêler. L'appareil peut alors marcher des heures entières sans interruption.

Les vitesses des différents organes sont réglées de telle sorte que chaque portion de laine reste une heure ou une heure et demie en plein vaporisage. Un simple changement de pignons permet d'ailleurs de varier la durée du traitement. L'appareil peut être construit en bois, ce qui évite complètement les taches qu'occasionnent si souvent les parties métalliques.

Le guide 4 est monté pour obtenir la plus grande légèreté et la plus grande mobilité possible, comme le montrent les figures 3 et 4.

Machine à teindre [*Emmanuel Rolland*] (B. F. 316512, 4 déc. 1901-24 mars 1902).

Elle s'applique à la teinture, lavage, blanchiment, etc , des matières textiles en tous états de préparation : bourre, rubans de carde, bobines croisées, bobines de banc-broches, flottes, canettes, tissus, bonneterie, lacets, cloches de chapellerie, etc.

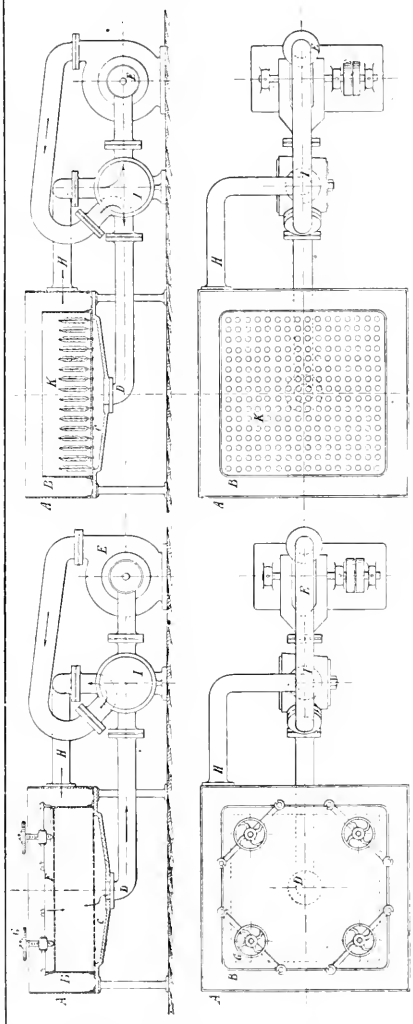
Son principe consiste à introduire les bains sous pression et aspiration à l'aide d'une pompe alternativement dans un sens ou dans l'autre, ce qui permet d'obtenir des nuances rigoureusement unies. On conçoit fort bien que dans un appareil, quelle que soit sa forme, si le bain arrive et s'échappe toujours du même côté, il se produit une différence de nuance. Le côté qui reçoit le bain a toujours des tendances à être plus foncé que le côté par où le bain s'échappe.

En outre, la marchandise étant répartie plus ou moins généralement, le bain passe de préférence dans les endroits où il rencontre le moins de résistance et forme, par ce fait, des caniveaux qui formeront des places plus foncées sur la marchandise.

On supprime ces inconvénients en faisant arriver le bain, tantôt sur une face, tantôt sur l'autre. Si le premier passage du bain peut former des caniveaux, le second passage, qui se fera en sens inverse du premier, les détruira et empêchera la formation des taches.

L'appareil se compose d'une barque A rectangulaire ou cylindrique dans laquelle vient se placer une caisse B également rectangulaire ou cylindrique, munie d'un fond perforé. Cette caisse, ou panier, communique avec un double fond C dans lequel vient aboutir l'extrémité d'un tuyau D en communication avec une pompe rotative E.

Dans cette caisse B, on place la marchandise et on la recouvre d'un couvercle formé par une plaque perforée F. Des vis de pression G permettent de serrer plus ou moins le couvercle.



Machine à teindre.

La barque A communique également par un tuyau H avec la pompe.

Un système de robinet I à quatre voies, muni d'un levier de manœuvre, permet de refouler le bain, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Il en est de même de l'aspiration; la marchandise étant placée dans le panier, on met la pompe en mouvement. Le bain aspiré en H est refoulé en D, traverse la marchandise, s'échappe par le couvercle F et revient

dans la barque A d'où il retournera à la pompe. On change ensuite la position du robinet de façon à lui faire prendre la forme indiquée dans le dessin n° 2. L'aspiration se fera alors en D et le refoulement en H.

Comme il peut arriver que dans certains cas on soit appelé à teindre des canettes ou des bobines ne permettant pas l'écrasement que donne toujours la pression nécessaire dans l'intérieur du panier, j'ai imaginé une disposition spéciale permettant de remplacer ce dernier par une plaque J, sur laquelle se trouvent fixées des broches perforées K.

Ces broches, comme le panier ou l'appareil lui-même, peuvent être en cuivre, fer, nickel ou tout autre métal approprié; elles peuvent être coniques, cylindriques ou rectangulaires.

Il suffit alors d'introduire la canette sur ces broches; la teinture se fait soit par aspiration, soit par refoulement, soit par les deux moyens combinés.

Machine rotative perfectionnée pour l'impression en couleur [*W.-P. Wrightson*] (B. F. 316152, 22 nov. 1901-8 mars 1902).

Cette invention se rapporte à des perfectionnements apportés aux machines rotatives pour l'impression en couleur, notamment des tapis, linoléums, étoffes ou tissus textiles et autres.

Le bâti supérieur F est en acier, placé à une dis-

FIG. 1

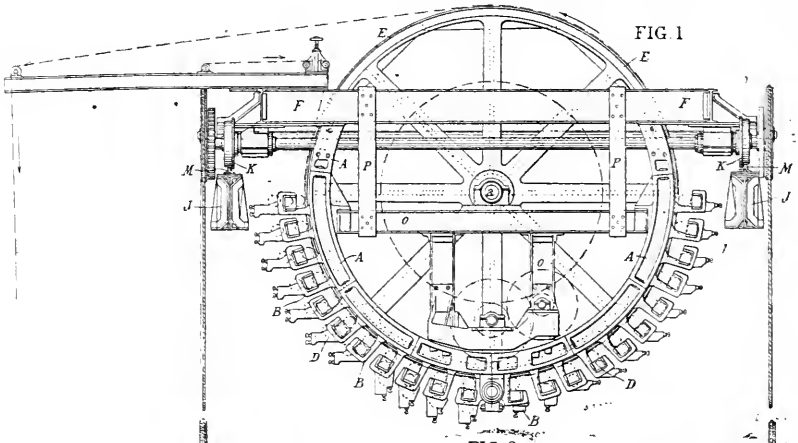
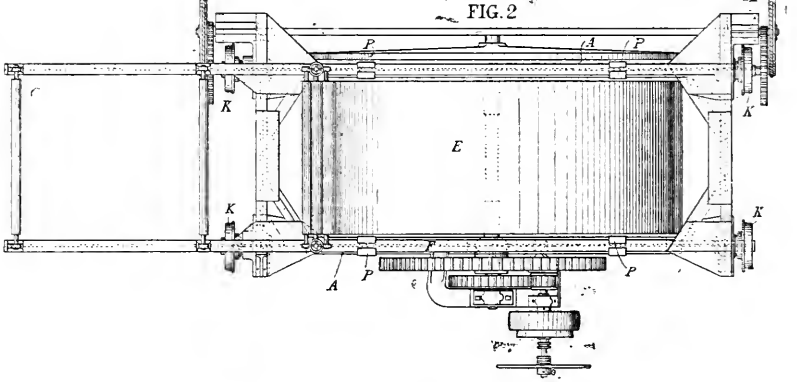


FIG. 2



Machine rotative pour l'impression en couleur.
1, élévation ; 2, plan.

tance convenable au-dessus de l'axe horizontal *a* de la machine; à ce bâti F je suspends des flasques latéraux A qui portent des chaises ou support B, pour recevoir les rouleaux D d'impression et autres. Les traverses O, formant partie des flasques latéraux A, sont portées dans des pattes P descendant du bâti supérieur F; des paliers convenables sont prévus, comme on le voit sur les dessins, pour recevoir le tambour E autour duquel passe le tapis ou autres articles à imprimer, représenté en traits mixtes, la direction du mouvement étant indiquée par les flèches.

Lorsqu'on désire pouvoir donner à la machine le mouvement transversal, on munit de roues K le bâti supérieur, ces roues K roulent sur des rails M portés par des poutres I fixées à l'extérieur de la

machine, c'est-à-dire sans gêner son mouvement, à une distance convenable du sol X. Je puis ainsi imprimer un rouleau de tapis ou carpettes, ou autres articles, et laisser sécher ce premier rouleau, puis, déplacer transversalement la machine et imprimer un nouveau rouleau, et ainsi de suite pendant la préparation d'un autre rouleau. Lorsqu'on désire que la machine soit fixe, sans mouvement transversal, je supprime les roues K et les autres organes servant à ce mouvement, ainsi que les rails M, et je fais porter le bâti supérieur F avec ces flasques latéraux sur des colonnes, des poutres en acier ou des organes analogues non représentés au dessin. De cette manière, la machine entière est tenue à distance du sol X, étant suspendue ou supportée par des poutres en acier, convenables, ou d'autres supports analogues, à une distance convenable au-dessus du sol, et de manière que tous les rouleaux d'impression soient portés vers la partie inférieure des bâtis de la machine, et qu'ainsi ils soient placés plus près du niveau du sol X, et plus facilement accessibles, en même temps que mieux placés pour le travail.

NOTE

Sur une nouvelle réserve bleue pour les couleurs azoïques, surtout le rouge paranitraniline (1).

Pli cacheté n° 944 déposé le 21 décembre 1896

Par le Dr Joseph LANGER.

En imprimant sur tissu préparé au naphtolate de soude un bleu au prussiate (bleu de Prusse), dans la formule duquel on a augmenté la quantité de l'acide oxalique (en comparaison avec la formule pour le bleu de Prusse vapeur sur tissu blanc ordinaire), on obtient une couleur qui réserve très bien le rouge paranitraniline, que l'on mate par-dessus au rouleau mille-points.

Voici la formule d'un bleu que j'emploie ici depuis quatre années avec succès :

Bleu réserve.

3000 gr.	amidon blanc.
2400 —	farine.
3600 —	dextrine.
12000 —	eau.
8000 —	eau d'adragante 1/10 ; cuire et ajouter à chaud
12600 —	acide tartrique pulvérisé ; ajouter à 40°
8210 —	prussiate jaune pulvérisé.
4375 —	prussiate rouge pulvérisé ; y ajouter à froid
3200 —	acide oxalique dissous dans
6400 —	eau chaude, puis
21900 —	ferrocyanure stanneux en pâte ; finalement ajouter
875 —	sel d'ammoniaque dissous dans
3100 —	eau.

Ferrocyanure stanneux en pâte.

10000 gr.	sel d'étain ; dissoudre dans
2000 —	acide chorhydrique à 19° B. et
150000 —	eau.

D'autre part, dissoudre :

8750 gr.	prussiate jaune dans
150000 —	eau.

Mélanger les deux solutions, bien laver par décantation et filtrer.

(Pour un bleu de Prusse vapeur sur tissu blanc ordinaire, on n'aurait besoin que de 220 grammes acide oxalique).

On travaille avec ce bleu comme suit :

On mate en naphtolate, soit au rouleau mille-points, soit sur la hotflue, on sèche et imprime le bleu-réserve.

Après séchage, on mate par-dessus, au rouleau mille-points, le rouge paranitraniline. On donne ensuite un passage de 2 à 3 minutes au Mather et Platt à 210° F, puis on laisse la marchandise dans l'étendage pendant 24 à 36 heures à la température ordinaire, on donne un passage en bichromate de potasse (10 gr. bichromate de potasse par litre d'eau) à 60° ; enfin, on lave bien à l'eau froide et donne un petit savon à froid ou à tiède.

Ce bleu s'imprime bien aussi à côté du rouge paranitraniline ou du grenat α-naphtylamine ou d'autres couleurs azoïques.

Si l'on imprime ce bleu sur naphtolate de soude, à côté de couleurs basiques au tannin, il faut éviter le passage en bichromate de potasse, qui ternit les couleurs d'aniline. Dans ce cas, on peut remplacer le bain de bichromate par un bain de persulfate d'ammoniaque, qui développe le bleu aussi bien que le bichromate, sans altérer les couleurs basiques : on prend 5 ou 10 grammes persulfate d'ammoniaque par litre d'eau à 40°, puis on lave à l'eau froide et donne un savon léger.

J'ai observé que ce bleu de Prusse, imprimé sur naphtolate, est lui-même très bien réservé par le même blanc au sulfite de potasse que l'on emploie pour réserver le rouge paranitraniline. C'est pour cette raison qu'on arrive à produire quelques jolis effets.

Si l'on imprime, par exemple sur naphtolate de soude, un objet en réserve au sulfite de potasse, et si l'on surimprime (des bandes, etc.), du rouge paranitraniline et ce bleu de Prusse-réserve à côté, le bleu est réservé par le blanc, de même que le rouge. C'est un genre qu'on a commencé à faire dernièrement avec le *bleu dianisidine*, en imprimant sur naphtolate du blanc au sulfite de potasse et en surimprimant des bandes à la paranitraniline et au bleu dianisidine. Mais, dans cette fabrication, il faut — surtout en travaillant en grand — user de beaucoup d'attention, pour éviter l'influence du cuivre du bleu dianisidine sur le rouge paranitraniline, tandis que si l'on emploie le bleu de Prusse-réserve, on n'a jamais à craindre que le rouge soit altéré.

Un autre genre consiste à imprimer sur naphtol un petit objet ou soubassement en blanc au sulfite de potasse, puis on surimprime un objet ou fondu avec le bleu de Prusse-réserve, puis le tout est surmaté au rouleau mille-points avec le rouge paranitraniline.

On sèche, passe au Mather et Platt, puis on donne le passage en chrome, on lave et donne un petit savon.

---

(1) *Bull. Soc. Mulhouse*, 1902, p. 153.

BIBLIOGRAPHIE

ENCYCLOPÉDIE UNIVERSELLE DES INDUSTRIES TINCTORIALES ET DES INDUSTRIES ANNEXES, publiée sous la direction de M. Jules GARÇON; vol. **30.** — *Société d'encouragement pour l'industrie nationale.* — Vol. **32.** *Société industrielle de Rouen.* — Vol. **54.** *Society of dyers and colourists of Bradford.* — Vol. **55.** *Laboratorio chimico centrale delle gabelle.*

C'est une œuvre considérable que cette *Encyclopédie*, entreprise par M. Garçon et dont nous avons publié le plan dans notre dernier numéro (p. 206), et si, comme il faut l'espérer, l'auteur arrive à l'achever, ce sera une œuvre unique dans son genre, et qui rendra de grands services aux industries tinctoriales.

Comme nous l'indiquons ci-dessus, quatre volumes sont déjà publiés et non des moins intéressants, un cinquième est sous presse, il concerne la Société industrielle de Mulhouse. Il est donc possible de se rendre compte comment l'auteur a appliqué son programme. Après avoir examiné avec attention les fascicules parus, je dois déclarer, en toute sincérité, que le travail de M. Garçon est des plus consciencieux.

L'indication des mémoires y est complète, les résumés sont concis et clairs et le choix des travaux analysés est très judicieux. Des tables détaillées des noms d'auteurs et des matières avec nombreux sous-titres complètent les volumes. Ces tables, au point de vue de la place qu'elles occupent, gagneraient peut-être à être un peu plus resserrées; par exemple mise sur deux colonnes, les blancs seraient moins nombreux sans que la clarté du texte en souffrit. M. Garçon s'est d'ailleurs rendu compte de cet avantage de moins espacer les lignes des tables, et le volume **30**, sous ce rapport, constitue un progrès sur les précédents.

L'ambition de M. Garçon est que son *Encyclopédie* puisse tenir lieu des nombreux volumes dépouillés — l'auteur les évalue à 35 000 — et qu'à l'aide des tables générales qui compléteront son œuvre, on puisse de suite trouver l'article ou le mémoire dont on a besoin.

Sans doute, dans bien des cas, les extraits de l'*Encyclopédie* suffiront à éclairer la question cherchée, mais même quand ils seront insuffisants, l'indication bibliographique donnera un renseignement rapide pour consulter le mémoire original. Aujourd'hui où les questions de propriété industrielle deviennent de plus en plus difficiles à élucider, on conçoit l'importance et l'intérêt de l'œuvre gigantesque entreprise par M. Garçon.

Il appartient à tous les intéressés, c'est-à-dire aux industriels, imprimeurs, teinturiers, d'en permettre l'exécution intégrale en l'aidant de leur souscription. Il faut remarquer qu'elle n'est pas une affaire de librairie, mais uniquement une œuvre d'utilité générale pour les industries précitées.

Ceci a été d'ailleurs déjà compris, et dès à présent les adhésions, venues un peu de tous les pays, assurent l'existence de l'*Encyclopédie universelle des industries tinctoriales.* Sans aucun doute, elles continueront assez nombreuses, pour donner les moyens de mener à bien l'œuvre si considérable de M. Garçon.

Il faut rendre hommage à tous ceux qui ont donné leur concours moral et financier dès le début et en premier à la Société industrielle de Mulhouse, à son Comité de chimie et à son dévoué secrétaire M. Albert Scheurer. On peut dire que, par leurs larges subventions, ils ont été la cheville ouvrière de l'*Encyclopédie des industries tinctoriales.*

La Société d'encouragement à l'industrie nationale a également droit à des félicitations pour avoir donné les fonds nécessaires à l'impression du volume qui concerne le dépouillement de son *Bulletin.*

Enfin nous croyons savoir que deux généreux industriels de Mulhouse ont donné les fonds nécessaires à un volume — sous presse — concernant la Société industrielle de Mulhouse. Avec de tels concours, qu'il est permis d'espérer n'être pas les seuls, nul doute que M. Garçon mène à bien le travail énorme qu'il a entrepris et qui sera un monument, couronnement des progrès et des découvertes du siècle passé.

Nous sommes heureux d'apporter ici notre concours à cette œuvre unique dans son genre, et nous formons le vœu que le chaleureux appel que nous faisons en sa faveur soit entendu des intéressés.

Léon Lefèvre.

ÉCHOS ET NOUVELLES

IMPORTATIONS D'INDIGO ET DE BOIS DE TEINTURE AU HAVRE (*J. Soc. Chem Ind.*, 1902, p. 569).

L'importation de l'indigo au Havre en 1901 a été de 2 314 caisses du Bengal (3296 en 1900), de 80 caisses de Madras, Bombay et Kurpah et de 1685 serons de Guatemala. L'importation a encore diminué depuis le 1er janvier 1902 et le prix est tombé à 7 fr. 50 par kilog.

Les importations du campêche, et des autres bois de teinture ont beaucoup diminué également et la quantité était la plus petite des dernières 30 années. Celle du campêche s'est élevée à 43 935 tonnes (60 465 en 1900 et 64 500 en 1899), le fustie à 5 320 tonnes (7 060 et 13 815 dans les deux années précédentes.

La réduction est attribuée à la dépression des affaires, et à la concurrence des couleurs d'aniline, qui a également fait baisser les prix des bois de teinture.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

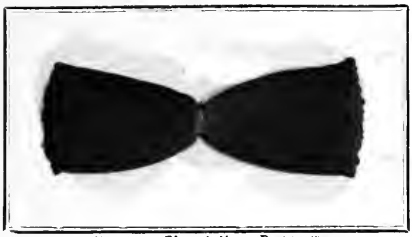
Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

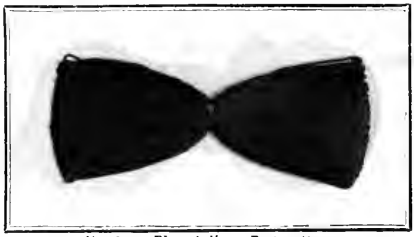
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 69 TOME VI. 1er Septembre 1902.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 9.

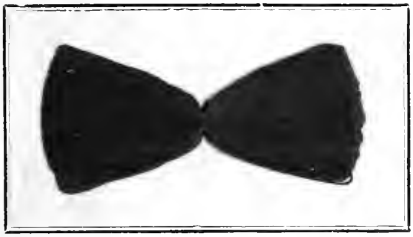


N° 61. — Bleu éclipse B 10 0/0.

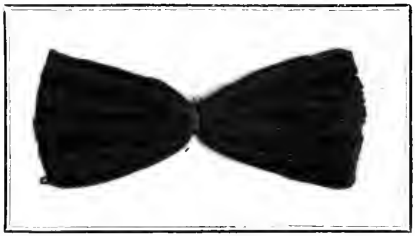


N° 62. — Bleu éclipse B 10 0/0.

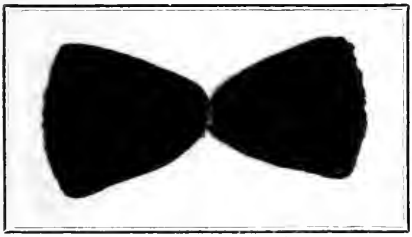
(Geigy et Cie.)



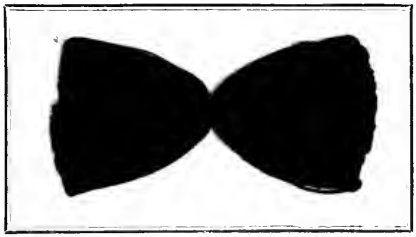
N° 63. — Brun thional G (10 0/0).



N° 64. — Bronze thional G 8 0/0.



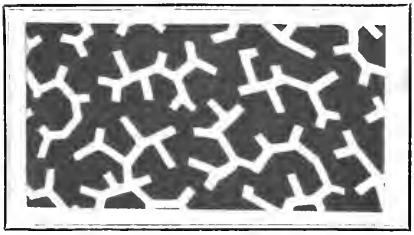
N° 65. — Brun foncé thional M (10 0/0).



N° 66. — Noir thional T 15 0/0.

Sandoz.

N° 67. — Teint sur coton au tannin.



N° 68. — Imprimé sur coton huilé.

Violet rhoduline brillant R 2 0/0. *(Bayer.)*

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 70. — Tome VI — 1er octobre 1902

ÉTUDE SUR LES TACHES SPONTANÉES QUI SE FORMENT SUR LES TISSUS DE SOIERIE ET FUSENT LES ÉTOFFES

Par M. P. SISLEY.

MM. R. Gnehm, O. Roth et O. Thomann, dans un très intéressant travail paru dans la *Färber Zeitung* de Lehne (1), viennent de publier les résultats de leurs recherches sur ce sujet et terminent leur étude en disant : que tout en ayant conscience des lacunes de leur travail ils le publient malgré cela, considérant l'importance de l'industrie de la soie, pour ouvrir d'autres horizons sur cette question difficile et peu connue et contribuer à y trouver une solution satisfaisante.

Ce sont les mêmes considérations qui nous décident à publier les résultats des recherches personnelles que nous poursuivons depuis plusieurs années sur cette intéressante question ; nous le faisons avec d'autant plus de plaisir que nos essais confirment absolument toutes les expériences de MM. Gnehm, Roth et Thomann et éclairent la question d'un jour nouveau ; car nous avons réussi à déterminer d'une façon précise l'agent chimique provoquant sur les tissus les taches en question.

Ces taches, dont l'apparition fut signalée par la fabrique, pour la première fois, au commencement de l'année 1897, se sont d'abord montrées sur des étoffes de nuance lilas, glycine, iris, bleuet, teintes avec des violets de méthyle. Les tissus tachés étaient, en général, des taffetas et étaient fabriqués avec des soies chargées au silicophosphate d'étain ou au silicophosphate d'étain et d'alumine.

Les étoffes tachées présentaient toutes les caractères suivants :

1° Les taches, brun clair ou rougeâtres, que l'on désigna pour cela sous le nom de *taches rouges* ou *taches de rouille*, n'apparaissaient qu'après fabrication du tissu et le plus souvent après un magasinage prolongé des pièces.

2° Ces taches présentaient les aspects les plus divers, tantôt ayant l'apparence de taches rondes ou ovales du diamètre de 5mm. jusqu'à plusieurs centimètres et semblant alors provenir de la projection d'un liquide sur le tissu ; ces grosses taches se reportaient le plus souvent d'un pli à l'autre de la pièce et quelquefois se décalquaient sur plusieurs plis de l'étoffe.

D'autres fois, et c'était l'aspect le plus fréquent de ces taches, elles se répartissaient sur plusieurs fils de chaîne voisins, ayant l'aspect des taches dites *impanissures*, lesquelles ont pour cause la manipulation des fils de chaîne sur le métier avec des doigts sales.

D'autres fois on n'apercevait sur la pièce que quelques fils tachés isolés plus ou moins longs, en général des fils de chaîne, quelquefois cependant des fils de trame.

Les taches se produisaient aussi bien sur la lisière que sur le milieu de l'étoffe, au commencement qu'à la fin de la pièce.

Plusieurs fois, on crut pouvoir distinguer d'une façon nette la forme d'impression de doigts sur les tissus.

Dans quelques cas, les pièces renfermaient ces taches très étendues présentant le caractère d'un foyer central non taché, entouré d'une large auréole tachée.

Deux fois, nous eûmes à examiner des pièces ayant de larges taches à forme définie se reportant d'un pli à l'autre de l'étoffe et dont la superposition ne pouvait être obtenue qu'en enroulant la pièce ; le diamètre du tissu ainsi enroulé représentait celui que la pièce devait occuper sur le rouleau du métier. Dans ces cas, les taches avaient dû se produire, sans aucun doute, lorsque

(1) N° 10, p. 155-156; n° 11, p. 170-172; n° 12, p. 184-187 (1902).

la pièce était sur le métier, quoique, après fabrication, elle n'eût pas présenté de taches et que celles-ci ne se fussent développées qu'en placard. Lorsqu'on nous les montra, elles n'étaient que peu visibles et s'accusèrent fortement avec le temps.

3° Lorsque des pièces renferment des taches, toutes les parties tachées, chaîne et trame, sont fusées complètement et se déchirent au moindre effort. Il est en outre remarquable de voir que des fils de chaîne tachés ont amené la complète désagrégation du fil de trame sur toute la longueur de la tache.

Une fois nous eûmes à examiner l'accident inverse dans une étoffe chaîne ciel tramée blanc dont la chaîne était tachée par le contact de la trame, alors que celle-ci n'était pas tachée mais simplement moins solide.

4° On remarqua que l'altération des pièces causée par l'apparition des taches en question se produisait plus rapidement en été qu'en hiver et qu'il se produisait plus d'accidents dans les pays chauds que dans les pays froids.

À la suite de ces accidents sur des pièces lilas, on ne tarda pas à remarquer que des taches analogues se produisaient sur d'autres nuances, mais principalement sur les tissus de teintes claires telles que : ciel, turquoise, rose, gris, beige, crème, vert pâle, réséda, nil.

Sur ces diverses nuances, les taches présentaient les mêmes formes et les mêmes caractères que sur les étoffes violettes, présentant des colorations différentes, suivant les colorants employés à la teinture.

Avec les bleus de rosaniline, on obtenait une décoloration de la couleur et un fond beige; avec le bleu carmin et les colorants analogues, une coloration violet rougeâtre. Sur les tissus gris et réséda les taches étaient rougeâtres, sur les tissus roses, beige clair.

Enfin on observa, sur les tissus fuchsia, des taches, noir violacé, présentant encore les mêmes caractères.

Ces accidents qui émurent vivement fabricants et teinturiers se produisirent principalement sur l'article taffetas fabriqué avec des soies teintes et chargées, plus rarement sur d'autres articles; ils furent observés dans les différents pays de fabrication et avec des soies teintes chez les teinturiers les plus divers, en France, en Allemagne, en Suisse et en Italie.

Ces accidents, qui se produisirent sur les pièces, ne se remarquèrent que très rarement sur la soie teinte non manipulée. Nous eûmes à examiner quelques chaînes ourdies tachées et, une ou deux fois, des roquets et des canettes présentant des taches à leur surface seulement.

La recherche de la cause de ces accidents était rendue très difficile par suite de la petite quantité de matière tachée que l'on avait à sa disposition. Cependant, pour tout esprit non prévenu, il était certain que la teinture seule ne pouvait être incriminée; il était en effet impossible d'admettre que les taches à grande surface, ayant l'apparence de gouttes, ayant une forme définie, pussent provenir de la teinture; car des taches, produites sur de la soie en flotte après tissage, eussent affecté, sur le tissu, la forme de traits correspondant à la longueur des fils tachés. Il semblait, *à priori*, plus vraisemblable d'admettre que les taches de cette nature étaient dues à la projection d'un liquide sur le tissu. De prime abord nous recherchâmes si quelques modifications, dans les procédés de charge, n'auraient pas été la cause première de ces accidents, inconnus ou plutôt insoupçonnés avant 1896.

La charge au silicophosphate d'étain et d'alumine, charge dont l'emploi ne datait que d'un an, lorsque les premiers accidents se produisirent, pouvait être incriminée. Or l'expérience démontra que des accidents se produisirent au moins en aussi grand nombre, si ce n'est plus, chez les teinturiers employant les diverses combinaisons de la charge au silicophosphate d'étain. D'autre part, nous eûmes à examiner, plusieurs fois, des étoffes chargées au phosphate d'étain présentant les mêmes accidents et, une fois, un tissu d'ameublement sans charge ayant des taches identiques; ces taches furent également trouvées sur une robe blanche sans charge qui avait été reteinte en vert clair et dégraissée en 1868.

Le procédé nouveau de charge ne pouvait donc être incriminé et tous les soins aux lavages et aux différentes opérations de la charge métallique, n'empêchèrent pas les accidents de se produire et de se multiplier.

Les causes les plus diverses ayant été indiquées ou pouvant être soupçonnées capables de produire les taches, nous eûmes à les examiner successivement.

1° On pouvait incriminer *une mauvaise qualité des colorants employés*. L'expérience démontra qu'il n'en était rien; les couleurs les plus pures telles que le violet cristallisé, par exemple, donnaient des teintures qui se tachaient aussi bien que celles obtenues avec les violets de méthyle non purifiés. Il était du reste à noter que l'on n'observait les taches que sur les tissus de nuance claire, renfermant le moins de couleur, alors que les tissus foncés ne présentaient généralement pas de taches.

2° On pouvait incriminer *une mauvaise qualité des produits chimiques employés à la charge et à la teinture*. La vérification de tous les produits chimiques employés démontra qu'ils présentaient la même composition qu'avant 1896 où les accidents en question étaient inconnus et qu'ils ne renfermaient pas d'impuretés spéciales.

3° Depuis quelques années l'emploi de grosses charges dans les tissus taffetas s'étant généralisé,

on pouvait incriminer *l'emploi d'une charge exagérée*. En examinant les faits, on remarqua que les tissus les moins chargés étaient souvent tachés, alors que d'autres plus chargés ne l'étaient pas.

Certaines pièces étaient tachées alors que d'autres, tissées avec la même teinture, ne l'étaient pas. Une même chaîne ourdie ayant donné plusieurs pièces, une seule de ces pièces parfois présentait des taches sur la chaîne, alors que toutes les autres étaient indemnes. Ces faits suffisaient à démontrer que l'excès de charge n'était pas la cause de l'accident.

4° *Influence des acides employés à la teinture.* — On supposa que l'acide sulfurique employé à la teinture pouvait être l'un des facteurs de l'accident. Des essais synthétiques nous démontrèrent que, si l'acide sulfurique employé immodérément est capable de provoquer l'altération des tissus, il n'est pas l'agent provoquant la formation des taches ; car des touches, faites sur du tissu, avec des solutions de plus en plus concentrées d'acide sulfurique ne produisirent pas l'accident, même après avoir conservé les essais plus de deux ans. La suppression complète et radicale de cet acide dans la teinture n'empêcha pas les accidents de se produire.

5° *Influence des matières grasses.* — On pouvait incriminer les matières grasses : savon coupé et huile employés à la teinture en supposant que le rancissement des corps gras restés sur la fibre amenait la destruction de certains colorants et l'affaiblissement de la fibre.

Nous pûmes réaliser, à l'aide de certains colorants basiques fixés sur soie, tels que les violets de méthyle et le vert malachite, des phénomènes de décoloration, à l'aide des acides gras de certaines huiles, en soumettant les tissus, tachés avec ces corps gras, à l'action simultanée de la chaleur et de l'humidité.

Dans ces essais, la fibre n'était pas sensiblement altérée, et les taches ne présentaient pas du tout le caractère de celles qui se produisaient spontanément sur les étoffes.

D'autre part, la recherche des matières grasses dans les taches, donna un résultat négatif et des échantillons de tissu, prélevés sur des pièces ayant eu des taches spontanées, tachés avec les corps gras les plus divers, restèrent intacts pendant plus de deux ans sans qu'à l'heure actuelle ils présentent des taches.

6° *Influence des impuretés pouvant provenir de la charge ou de la teinture.* — L'action des corps employés à la charge des soies et pouvant exister sur la fibre par suite d'un mauvais rinçage pouvait être une cause d'accidents.

Nous essayâmes des touches avec : du carbonate de soude, de la soude caustique, de l'ammoniaque, du phosphate bisodique, du phosphate monosodique, de l'acide phosphorique, du silicate de soude, de la silice, du sulfate d'alumine, du sulfate de soude, de l'acétate de soude, du savon coupé, et les divers acides employés à la teinture et à l'avivage. Les échantillons traités, conservés pendant deux ans, ne présentèrent aucune tache.

On fit en outre former sur la fibre, des précipités insolubles de silicate d'alumine et de phosphate d'alumine, de sulfate de phosphate et de silicate de chaux : ces corps qui formaient une blanchissure sur le tissu ne provoquèrent pas de taches. Il en fut de même des taches produites par du savon de chaux ou d'alumine.

7° *Influence des taches de peroxyde de fer.* — Certains teinturiers attribuèrent les taches spontanées à l'action de taches de peroxyde de fer (rouille), qui, on le sait, provoquent l'altération spontanée des tissus de coton et même de la soie par suite d'un phénomène d'oxydation lente.

L'examen chimique des taches démontra qu'elles ne renfermaient pas de fer, et tous les essais faits pour déterminer leur nature chimique restèrent sans résultat.

8° *Action des microorganismes.* — Restait l'hypothèse suivant laquelle les taches seraient dues au développement de bactéries ou de moisissures sur les tissus. Cette hypothèse, quelque séduisante qu'elle fût, était *à priori* peu vraisemblable. En effet, il eût été curieux de voir naître spontanément des accidents de cette nature, lesquels n'existaient pas produits antérieurement, comme si une maladie microbienne faisait brusquement son apparition sur les tissus du monde entier, négligeant presque complètement les satins et certains articles pour s'attaquer de préférence au taffetas.

D'autre part, il était difficile d'admettre que, dans l'état de siccité où se trouvaient les pièces, des microbes pussent se développer et amener la complète désagrégation de la fibre de soie.

La question en était là lorsqu'un fait nous mit fortuitement dans la bonne voie.

En examinant un corsage de surah écossais, ayant été porté longtemps, nous constatâmes que les parties de l'étoffe, ayant été en contact avec la sueur, sous les bras, étaient complètement fusées et que certaines nuances présentaient des taches rougeâtres analogues à celles que présentaient les pièces tachées. La transpiration avait donc dans ce cas produit un accident semblable à ceux qui se produisaient sur les tissus.

Des morceaux de taffetas intacts prélevés sur des pièces ayant eu des taches furent cousus et portés plusieurs jours dans l'intérieur d'une manche d'habit de façon qu'ils fussent abondamment mouillés de sueur. Les échantillons séchés ne présentaient aucune tache, mais au bout de trois semaines, au mois de juillet 1901,

ils commencèrent à se tacher et au bout de deux mois ils furent couverts de taches analogues à celles que l'on apercevait sur les pièces ; dans les endroits tachés, le tissu était fusé et les taches observées présentaient, suivant les nuances, les colorations caractéristiques que l'on remarquait sur les pièces qui s'étaient tachées spontanément.

Il n'y avait plus de doute à avoir : la transpiration était capable de produire des accidents analogues à ceux observés sur les pièces.

Nous recherchâmes alors quels pouvaient être les corps renfermés dans la sueur capables d'agir ainsi sur les tissus.

La sueur renferme principalement des acides gras organiques : acide acétique, propionique, butyrique, lactique ;

Des matières grasses provenant des glandes sébacées et des sels minéraux dont le plus abondant est le chlorure de sodium.

Pour rechercher quels étaient les corps provoquant l'altération, nous primes trois échantillons de tissus mouillés de sueur et séchés.

L'un des échantillons fut épuisé à la benzine de façon à éliminer les matières grasses de la sueur.

Le second fut épuisé successivement par la benzine et l'éther de façon à éliminer, outre les matières grasses, certains acides organiques, tels que l'acide lactique et l'acide butyrique

Le troisième échantillon fut conservé comme type ainsi qu'un échantillon du tissu non mouillé de sueur.

On remarqua qu'au bout de deux mois, au gros de l'été, l'échantillon non mouillé de sueur était intact alors que les trois échantillons ci-dessus étaient complètement tachés, sans que l'on pût distinguer de différence entre eux, ce qui semblait indiquer que les matières grasses et les acides organiques de la sueur étaient sans action.

Ces résultats furent vérifiés synthétiquement en traitant du tissu intact prélevé sur une pièce ayant des taches spontanées :

1° Par une solution de chlorure de sodium à 15 %;

2° Par de l'acide lactique, à divers degrés de concentration ;

3° Par de l'acide butyrique, à divers degrés de concentration;

4° Par une matière grasse analogue à celle des glandes sébacées, la lanoline.

Les échantillons conservés furent examinés de temps en temps; seul l'échantillon taché avec du chlorure de sodium donna une tache correspondant à l'endroit mouillé par l'eau salée ; la tache commença à apparaître au bout de trois semaines, en juillet 1901 ; au bout de deux mois le tissu était complètement altéré et bout d'un an aucun des autres échantillons n'avait bougé.

Il était ainsi démontré que le chlorure de sodium pouvait produire des accidents identiques à ceux observés sur les tissus; restait à savoir si les taches que l'on remarquait sur les pièces étaient également dues au chlorure de sodium.

Pour cela, nous eûmes recours à l'étude microchimique des taches.

L'examen au microscope des fibres tachées n'ayant rien donné, nous eûmes recours au procédé suivant :

Un morceau de tissu taché fut déposé sur une lamelle de verre sur laquelle on avait déposé une goutte d'eau distillée ; le tissu détrempé par l'eau fut enlevé et la goutte d'eau restant sur le porte-objet évaporée lentement dans un exsiccateur au-dessus de l'acide sulfurique. La goutte en s'évaporant laissa une légère auréole saline, qui examinée au microscope nous permit de distinguer des cristaux cubiques présentant des trémies et ayant toute l'apparence du chlorure de sodium. De belles microphotographies purent être effectuées avec ces préparations par MM. A. et L. Lumière. Grâce à l'obligeance de M. Offret, professeur de minéralogie à l'Université de Lyon, nous pûmes caractériser par la microchimie les éléments : chlore et sodium.

En effet, la tache saline abandonnée par l'évaporation de la goutte d'eau, reprise par très peu d'eau, puis par une goutte de nitrate d'argent, donna un précipité blanc de chlorure d'argent insoluble dans l'acide nitrique. Ce précipité amorphe redissous dans l'ammoniaque donna par évaporation spontanée un précipité cristallin caractérisé au microscope par des octaèdres de chlorure d'argent.

Le sodium fut caractérisé par formation d'acétate double de sodium et d'uranyle, lequel cristallise en tétraèdres jaune clair.

La réaction fut magnifique et des plus nettes. Il n'y avait plus de doute possible, les taches observées sur les étoffes étaient dues à la présence de chlorure de sodium.

Toutes les étoffes tachées que nous eûmes à examiner donnèrent sans exception la réaction du chlorure de sodium.

Restait à élucider quelle était la provenance du chlorure de sodium que l'on retrouvait sur le tissu et quel était le mécanisme de son action sur la fibre et sur les couleurs.

Nous avons démontré expérimentalement que la transpiration pouvait être une source d'accidents de cette nature. C'est probablement à cette cause que l'on doit attribuer les fils de chaîne ou de trame isolés, tachés sur une petite longueur. On remarque, en effet, le plus souvent que ces taches correspondent à un fil qui a été cassé et rattaché, par conséquent manipulé avec les doigts. Les taches se produisent principalement en été, par conséquent au moment où les ouvriers ont les mains plus ou moins humides par la transpiration.

Les taches affectant plusieurs fils de chaîne voisins et ayant la forme d'impanissures doivent aussi provenir de la manipulation des fils avec des doigts sales à l'ourdissage ou au tissage.

Les ouvriers fumant la cigarette, et dont les doigts sont constamment en contact avec le tabac humide et par conséquent imbibés de solution salée, doivent provoquer des accidents analogues lorsqu'ils manipulent les soies.

Cette influence du tabac nous fut démontrée, car nous eûmes l'occasion d'examiner une pièce qui présentait de petites taches brunes de la grosseur d'une tête d'épingle. La matière qui avait taché l'étoffe n'était pas adhérente au tissu; l'enquête à laquelle on se livra montra que l'ouvrier qui avait tissé la pièce prisait et l'examen des taches démontra qu'elles étaient dues à de petites parcelles de tabac à priser. Or, à la place de chaque grain de tabac, l'étoffe était tachée en jaune clair et était complètement fusée par suite de l'action du chlorure de sodium renfermé dans le tabac.

Une autre fois nous eûmes à examiner une pièce de taffetas rose tachée accidentellement qui présentait d'énormes taches superposables en enroulant la pièce. Ces taches renfermaient 3 % de NaCl du poids du tissu; elles avaient une teinte beige clair et le tissu était complètement fusé dans les endroits tachés alors qu'il était intact partout ailleurs. L'enquête que nous fîmes chez le tisseur, nous laissa supposer que cette pièce avait dû être tachée par de l'urine provenant d'un lange d'enfant qu'on aurait posé par mégarde sur la pièce enroulée.

La recherche de l'urée fut effectuée au laboratoire par extraction à l'eau des taches, évaporation au bain-marie, reprise du résidu par l'alcool, évaporation de l'alcool et reprise par l'alcool amylique : ce qui nous donna une solution dans laquelle l'urée fut caractérisée par précipitation au moyen d'une solution amylique d'acide oxalique. L'examen microscopique décela très nettement les cristaux d'oxalate d'urée. Là encore aucun doute à avoir : l'étoffe avait été tachée par de l'urine et l'action altérante avait été produite par le chlorure de sodium qu'elle renfermait.

Afin de nous guider dans nos recherches, nous déterminâmes quelle était la teneur minima en chlorure de sodium capable de déterminer des taches sur les tissus.

Pour cela des morceaux de tissu chargés 50, 60 %, teints avec une matière colorante très sensible au sel, furent touchés avec des solutions de sel de concentrations différentes, puis séchés et conservés à l'abri de la lumière dans des enveloppes le 2 juillet 1901.

Échon	N° 1. Tache avec une solution de sel à	0 gr. 50 par lit.
	N° 2. —	1 gr. —
	N° 3. —	5 gr. —
	N° 4. —	10 gr. —
	N° 5. —	25 gr. —
	N° 6. —	50 gr. —
	N° 7. —	100 gr. —
	N° 8. —	250 gr. —

Les échantillons n°s 7 et 8 commencèrent à présenter une très légère altération de nuance au bout de sept jours, au bout d'un mois ils étaient complètement altérés et l'étoffe était fusée.

L'échantillon n° 6 commença à présenter une légère altération au bout de vingt jours, après deux mois il était très altéré et après un an complètement fusé.

L'échantillon n° 5 commença à présenter une très légère altération au bout de vingt jours, après trois mois, les taches étaient très nettes et après un an l'étoffe était complètement fusée.

L'échantillon n° 4 n'a commencé à présenter d'altération visible qu'au bout de huit mois, après un an, le tissu n'est pas encore complètement altéré.

Les échantillons 3, 2 et 1 ne présentent pas encore d'altération après quatorze mois.

Nous avons d'autre part déterminé expérimentalement que le tissu absorbait 20 % de son poids de liquide dans les touches avec les solutions de chlorure de sodium des expériences précédentes. On peut donc en déduire que la limite de réaction du chlorure de sodium sur les tissus chargés est de 0,2 % du poids du tissu ; avec 0,5 % l'altération est complète au bout d'un an ; avec 1 % l'altération est déjà très prononcée au bout de deux mois ; avec 2 et 5 %, l'altération est sensible, par les grosses chaleurs, au bout de sept jours et est complète après un mois ou deux.

La réaction microchimique que nous avons indiquée permet de caractériser nettement le chlorure de sodium dans l'échantillon n° 4 avec un morceau de tissu taché pesant 0 gr. 0005, lequel ne renferme qu'un millième de milligramme de NaCl.

On voit donc que le chlorure de sodium même à très faible dose possède une action très énergique sur la fibre et les couleurs. La faible proportion nécessaire pour produire des taches peut donc très bien se rapporter à celle renfermée dans la transpiration.

Tous les essais que nous avons faits pour essayer de caractériser des chlorures dans la soie non manipulée teinte et chargée convenablement ont échoué. La soie bien traitée ne renferme pas trace de chlorures solubles ou même de chlore masqué sous forme de chlorophosphates ou de chlorophosphosilicates insolubles. Des désagrégations à la baryte effectuées sur des échantillons copieux ne nous ont pas permis de déceler les moindres traces de chlore alors que des quantités infinitésimales ajoutées intentionnellement dans les échantillons étaient facilement décelées.

On peut donc affirmer que, dans le cas où il n'y a pas eu de fausses manipulations à la teinture, le chlorure de sodium que l'on retrouve dans les taches des tissus ne peut provenir du fait de la charge des soies.

Il était intéressant de rechercher si cette action nocive du chlorure de sodium était spéciale à la soie chargée et si certaines charges étaient altérées alors que d'autres ne le seraient pas.

Pour cela, nous avons pris du tissu sans charge et l'avons chargé 50, 60 % en sus du poids écru :

1° Avec la charge à l'oxyde d'étain.
2° » au phosphate d'étain.
3° » au silicophosphate d'étain.
4° » au silicophosphate d'étain et d'alumine.

Nous avons teint, en même temps que du tissu sans charge, à la même hauteur de ton, chacun des échantillons avec les matières colorantes les plus usuelles, puis, sur chaque morceau de tissu, on a fait une touche avec de l'eau salée à 15 %, on a séché les échantillons qui ont été classés et conservés à l'abri de la lumière. On observa :

1° Que certaines matières colorantes ne viraient pas de nuance sous l'action du sel alors que d'autres s'altéraient plus ou moins promptement ; cependant, quelle que fût la charge employée, au bout de deux mois, en été, les endroits tachés au sel étaient fusés.

2° Que toutes les charges employées et même le tissu sans charge, s'altéraient sous l'influence du sel. Lorsque la matière colorante était sensible à la réaction, le virage de nuance accompagnait la désagrégation de la fibre.

On ne remarqua pas grande différence d'action entre les différents procédés de charge ; cependant le tissu sans charge s'altéra beaucoup moins vite que le tissu chargé et l'altération sembla plus rapide sur les tissus fortement chargés que sur les tissus légèrement chargés.

Certains colorants résistent remarquablement à cette réaction qui doit être un phénomène d'oxydation ; car les couleurs les plus fugaces sont celles qui virent sous l'influence des oxydants et à l'aide du permanganate de potasse en solution acétique : on peut, *in vitro*, produire les virages de nuance progressifs obtenus sur les tissus.

L'explication que nous venons de donner de l'action de la transpiration comme agent des taches ne suffisait pas à expliquer tous les cas observés sur les pièces tachées spontanément ; car, dans certaines pièces, la dimension des taches et leurs formes ne pouvaient s'expliquer que par la projection d'un liquide sur le tissu.

D'autre part, de très longs fils de chaîne tachés sur une grande longueur, quelquefois un mètre de long, ne pouvaient avoir été imbibés de sueur sur une aussi grande longueur.

Nous fîmes, sur les lieux mêmes du tissage à bras, dans un centre de production des articles taffetas où de nombreux accidents s'étaient produits, une enquête qui nous amena à conclure que ces longs fils de chaîne tachés devaient provenir de ce que certains ouvriers savonnent clandestinement la chaîne sur le métier avec du savon de ménage. Ce savon, dont des échantillons furent saisis et analysés renferme du chlorure de sodium et produit, lorsqu'on le frotte sur du tissu au bout de six mois de magasinage pendant les chaleurs, des taches analogues à celles observées sur les pièces.

Une enquête, faite dans les ateliers de dévidage, démontra que, si dans les usines cette opération est en général bien faite, il n'en est pas toujours de même dans certains ateliers travaillant à façon où l'emploi du savon est fréquent. On vend même à Lyon des savonnettes destinées aux dévideuses. Des échantillons, examinés au laboratoire, montrèrent qu'ils renferment presque tous du chlorure de sodium lequel s'effleurit à la surface des pains, ce qui peut provoquer des taches.

Les ouvrières s'enduisent souvent les mains de savon avant de manipuler la soie et enferment quelquefois les soies dans des poches mouillées avec de l'eau de savon afin de faciliter l'opération du dévidage. Ces pratiques peuvent être l'occasion d'accidents et doivent être condamnées. Nous ne pûmes, chez le tisseur, découvrir la cause des larges taches ayant souvent la forme de gouttes, mais l'enquête que nous fîmes sur les différentes manipulations que subissaient les pièces après le tissage nous démontra qu'elles devaient avoir pour cause les drogues employées par les dégraisseurs pour enlever les taches sur les tissus.

Les taches que l'on observe le plus souvent sur les tissus, après le tissage, sont des *impanissures* (empreintes de doigts sales sur la chaîne), des taches d'huile ou de cambouis projetées par la mécanique ou les organes du métier, enfin des taches de mouches.

Le dégraisseur ne devrait théoriquement employer pour faire disparaître ces taches que de la benzine ou du toluène, de l'essence minérale ou de l'essence de térébenthine et, dans quelques cas rares, de l'huile d'olive ; ces corps sont sans action nuisible sur les étoffes et suffisent à faire disparaître la plupart des taches. Quant à celles qui ne disparaissent pas à ce traitement, il vaudrait mieux les laisser et exiger plus de soins de la part des tisseurs que de chercher à les faire disparaître avec des drogues qui sont le plus souvent nuisibles.

Notre enquête nous a en effet montré que l'on employait, très fréquemment, pour enlever les impanissures et les taches de mouches, des pommades que le dégraisseur achète et dont il ignore la composition, ou qu'il fabrique lui-même et dont il garde jalousement le secret. Ces pommades sont presque toutes des solutions de

savon dans l'essence de térébenthine additionnées des ingrédients les plus divers: carbonate de soude, ammoniaque, benzine, alcool, cire, paraffine, huile d'olive, huile de ricin, beurre, etc.

On rencontre encore, dans le commerce, diverses compositions en pâte préparées en saponifiant de l'acide oléique en présence d'essence de térébenthine, lesquelles sont en outre additionnées de tétrachlorure de carbone qui possède un grand pouvoir détersif.

On vend encore sous le nom de savon-benzine des solutions de savon d'oléine dans la benzine et l'alcool; ce produit est destiné à augmenter le pouvoir détersif de la benzine.

Pour dégraisser les étoffes, le dégraisseur introduit, sous le pli taché, un carton ciré et frotte la tache avec la pommade. Ceci fait, il frotte largement avec un tampon imbibé d'essence l'endroit taché et provoque une rapide évaporation de l'essence afin de ne pas faire de cerne autour de la tache disparue. Il en résulte que, si la tache a disparu, tous les produits non volatils de la composition employée restent dans le tissu et sont répartis sur une surface beaucoup plus grande que précédemment.

Or, l'expérience nous a montré que presque toutes ces pommades renferment, du fait de l'emploi de produits impurs et principalement du savon, une certaine proportion de chlorure de sodium lequel est capable de produire, au bout d'un certain nombre de mois, de larges taches où le tissu est fusé.

Nous avons institué des expériences pour nous rendre compte de l'action du tétrachlorure de carbone employé, seul ou en combinaison avec les produits ci-dessus, et nous avons reconnu que ce produit ne doit pas être employé à dégraisser les étoffes de soieries; car il est rarement pur, le plus souvent souillé d'impuretés chlorées; employé conjointement à l'oléine et à la soude, il peut occasionner des accidents analogues à ceux précités.

Nous avons encore vu des dégraisseurs enlever les taches de cambouis avec une brosse à dents, qu'ils trempent dans un verre où macèrent des râpures de savon avec de la benzine ou de l'essence de térébenthine.

Toutes ces pratiques doivent être rejetées, car elles sont l'occasion d'accidents qui ne se manifestent sur les tissus qu'après un magasinage prolongé.

De tous ces essais, il ressort le fait non encore signalé que le chlorure de sodium possède la propriété de provoquer une altération lente de la fibre de soie, altération qui devient très rapide lorsque la fibre a reçu une charge métallique.

Cette propriété n'est pas spéciale au chlorure de sodium et nous avons reconnu que la plupart des chlorures possèdent la propriété d'altérer la fibre de soie. Nous avons expérimenté les chlorures de potassium, ammonium, magnésium, calcium, baryum, aluminium et zinc: tous provoquent, sur les tissus de soie, les mêmes altérations que le chlorure de sodium, mais ils ne possèdent pas tous la même activité et le chlorure de sodium est de beaucoup le corps le plus actif.

Nous n'avons pas déterminé en vertu de quel phénomène le chlorure de sodium provoquait l'altération de la fibre et des nuances, mais nous tendons à croire que c'est par suite d'une lente mise en liberté de chlore.

L'action du chlorure de sodium ne se fait sentir qu'en présence de l'air et de l'humidité. En effet les échantillons imbibés de sel, séchés à l'absolu et conservés dans des flacons scellés, ne s'altèrent pas sensiblement.

Il nous paraît encore possible que la dissociation électrolytique joue aussi un rôle; car les solutions saturées de sel ont une action moins énergique que les solutions plus diluées et l'on voit, dans le cas de taches faites sur des tissus avec une solution saturée de chlorure de sodium, que le centre de la tache où le chlorure de sodium s'est accumulé n'est pas sensiblement altéré alors que les bords sont complètement fusés.

D'autre part, un tissu taché avec une solution concentrée de sel, puis parfaitement bien séché, replié sur lui-même plusieurs fois et conservé dans un tivre, au bout de plusieurs mois se couvre de taches partout où le tissu a été en contact avec la partie traitée par le sel, de sorte que la forme de la tache se décalque sur plusieurs plis de l'étoffe, ce qui s'explique facilement si l'on admet que l'action altérante est due à un dégagement de chlore gazeux.

On pouvait encore supposer que le chlorure de sodium lui-même n'était pas l'agent spécifique des taches, mais qu'il créait sur la fibre un milieu apte au développement de microorganismes lesquels provoquaient les altérations observées; quoique cette hypothèse fût bien improbable, nous avons institué des expériences pour la contrôler.

L'examen microscopique le plus minutieux ne nous permit pas de découvrir des bactéries ou des moisissures dans les parties tachées avec des solutions de sel stérilisées.

La culture de taches produites par la sueur sur des tissus révéla bien la présence de nombreux microbes et de diverses moisissures; mais ils étaient répartis de préférence sur les parties non tachées, le sel semblant avoir une légère action antiseptique. Les colonies observées furent cultivées sur du tissu sucré et gélatiné privé de chlorure de sodium sans que leur développement provoquât les altérations que l'on observait avec les taches de chlorure de sodium.

Du tissu fut en outre ensemencé avec divers liquides fermentés, tels que des solutions de gélatine et de colle forte putréfiées, de la levure de bière, du vin fermenté, du lait aigri, sans que les échantillons se couvrissent jamais de taches analogues à celles des tissus traités au sel.

L'expérience suivante démontre, d'une façon péremptoire, que l'action du chlorure de sodium est bien une action chimique et que les bactéries ne jouent aucun rôle dans le phénomène.

Trois échantillons de tissu chargé teint en turquoise avec un colorant très sensible au sel furent tous imbibés d'une solution de sodium à 15 p. 100.

Le premier fut introduit dans un ballon Pasteur et conservé tel quel sans être stérilisé.

Sur le second, on plaça, au centre de la tache de sel, un petit morceau de tissu prélevé au centre d'une tache spontanée, de façon à ensemencer la tache de sel dans le cas supposé où les microbes fussent capables de provoquer les taches.

Le troisième échantillon fut introduit dans un ballon Pasteur et stérilisé, par chauffage à l'autoclave, à 125°, pendant trente minutes.

Les trois ballons furent conservés dans un endroit exposé à une température modérée et examinés fréquemment. Au bout d'un mois et demi les taches commencèrent à apparaître dans les trois ballons et évoluèrent ensemble avec la même rapidité ; au bout de trois mois, en été, les divers échantillons étaient complètement fusés sans que les microorganismes aient pu intervenir dans l'échantillon stérilisé.

M. Gnehm, Roth et Thomann, dans leur étude, ont reconnu, comme nous, que les bactéries n'étaient pour rien dans le développement des taches ; ils ont également remarqué que la transpiration pouvait les produire, mais ils n'ont pu déterminer en vertu de quel phénomène et n'ont pas poussé plus loin leurs recherches.

Comme conclusion à notre travail, nous résumerons ainsi les précautions à prendre pour éviter les taches spontanées sur les tissus de soieries.

Le teinturier et l'apprêteur devront éviter toutes les manipulations qui pourraient laisser des chlorures dans la soie. C'est ainsi que certaines préparations, destinées à donner aux apprêts de la souplesse et contenant des chlorures de calcium ou de magnésium additionnés de glucose ou de glycérine, sont à éviter.

Les apprêts obtenus en formant un empois avec de l'amidon ou de la fécule et de la soude caustique, puis neutralisant l'alcali avec de l'acide chlorhydrique, sont dangereux ; car ils renferment du chlorure de sodium.

Nous avons eu l'occasion d'examiner des rubans soie et coton dont la soie, sans charge, s'était complètement fusée en placard à la suite d'un cylindrage suivant un mouillage à l'eau salée.

Au point de vue du tissage, le fabricant exigera la plus grande propreté de ses ouvriers tisseurs qui devront se laver fréquemment les mains et ne pas fumer ou priser au cours de leur travail.

Les pièces de nuances délicates plus susceptibles de se tacher ne seront confiées qu'à des ouvriers ne transpirant pas des mains et on aura soin de ne jamais manipuler les tissus avec des mains en sueur.

Il sera absolument interdit aux ouvriers ou ouvrières de manger dans les ateliers de tissage et après leurs repas ils devront se laver les mains.

Nous avons constaté que, dans la campagne, la ménagère vaque aux soins du ménage, prépare le potage, donne du sel aux bestiaux et reprend son travail sans se laver les mains, ce qui évidemment est une occasion d'accidents.

On proscrira absolument l'emploi du savon au cours du tissage ou du dévidage, car c'est une des causes les plus fréquentes des taches que l'on observe sur la chaîne.

Enfin, en ce qui concerne le dégraisseur, on devra exiger de lui qu'il abandonne d'une façon absolue les procédés empyriques qu'il emploie et proscrire toutes les compositions renfermant du savon, des chlorures ou des produits organiques chlorés. Il ne devra se servir que de benzine et d'essence pures ; les taches qui résistent à ces réactifs ne devraient pas être enlevées et l'on devrait pour les éviter exiger plus de soins du tisseur.

Il se peut qu'à notre insu, d'autres manipulations puissent également amener sur la fibre du chlorure de sodium et occasionnner ainsi des taches sur les tissus; il suffira, pour les éviter, que les manipulateurs, à quelque ordre qu'ils appartiennent, aient connaissance de l'agent spécifique des taches et évitent son introduction au cours de leurs opérations.

En publiant notre étude nous croyons rendre service à l'industrie de la soierie en aidant à faire disparaître ces accidents qui ont été pour cette belle industrie une cause de déboires considérables et qui jusqu'à ce jour étaient restés inexpliqués.

(Travail effectué au Laboratoire d'essais et de recherches de MM. Vuliod Ancel et Cie, teinturiers à Lyon.)

1er septembre 1902.

L'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE APPLIQUÉE AUX INDUSTRIES DE LA TEINTURE ET DE L'IMPRESSION

NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE QUALITATIVE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Par M. Jos. POKORNÝ.

Parmi toutes les méthodes proposées pour l'analyse qualitative des matières colorantes artificielles, il n'y en a, à mon avis, aucune aussi simple et aussi exacte que la méthode publiée par J. Formánek (1).

Le principe de cette belle méthode de recherche, qui s'est montrée si fructueuse entre ses mains, est que : *à chaque couleur définie, ne correspondent qu'une ou plusieurs bandes d'absorption dont la forme et la position sont absolues et toujours les mêmes, pour le même dissolvant.*

La forme et la position de ces bandes d'absorption de chaque couleur se trouvent indiquées dans son ouvrage (2). A cet effet, il y a inséré de nombreux tableaux, dans lesquels, chaque chiffre, est déduit d'expériences exactes.

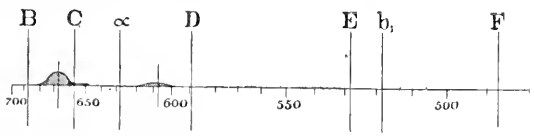
Nous trouvons souvent dans le commerce de simples mélanges de couleurs anciennes sous un nom de fantaisie. D'autres couleurs sont fabriquées, par différentes maisons, d'après différents procédés brevetés — qui donnent tous la même couleur finale — ou bien fabriquées par ces différentes maisons, par suite de l'expiration des brevets primitifs, et beaucoup de ces matières colorantes identiques sont souvent présentées sous des noms nouveaux.

Un chimiste expérimenté pourra arriver, dans bien des cas, à résoudre le problème qu'on lui a posé, mais souvent ce ne sera pas sans dépense de temps et de travail. Toutefois, il peut se présenter des cas nombreux où le problème est des plus difficiles, par suite de la grande ressemblance des réactions des colorants étudiés. La méthode spectroscopique Formánek repose en réalité, sur une combinaison du spectroscope avec certaines réactions chimiques, qui peuvent produire un changement dans la forme ou dans la position des bandes d'absorption des colorants analysés. Etant plus sensible et plus prompte que celles employées jusqu'à présent dans ce genre d'analyse, elle permet de reconnaître (1) avec facilité, non seulement les mélanges de deux ou plusieurs substances tinctoriales (mélanges mécaniques que nous mettons aisément en évidence, en projetant des parcelles du colorant sur une feuille de papier à filtrer, préalablement humectée, que nous ne pouvions identifier jusqu'à présent qu'au moyen d'un bon nombre de réactions chimiques), mais encore les mélanges plus intimes obtenus par précipitation simultanée, et ne se composant que de petites quantités de matières colorantes étrangères ajoutées au colorant principal. Ce cas est le plus difficile de ceux qui se présentent ; on peut le résoudre et reconnaître ainsi l'identité de nombreux colorants : questions délicates et fort importantes, qu'on n'arrivait à résoudre que dans un laboratoire scientifique.

Pour l'analyse des matières colorantes du commerce, on n'a qu'à suivre les indications de Formánek.

Pour tirer une juste conclusion de nos observations spectroscopiques, nous nous servirons de la connaissance que nous avons des propriétés tinctoriales de l'une ou de l'autre de ces couleurs que nous avons à analyser, et nous pourrons du premier coup d'œil éliminer un bon nombre de couleurs, dont la position des bandes d'absorption pourrait se ressembler, par exemple :

Le *Bleu méthylène* donne le spectre T 1 (solution aqueuse).



Bleu méthylène.
(Solution aqueuse).
T 1.

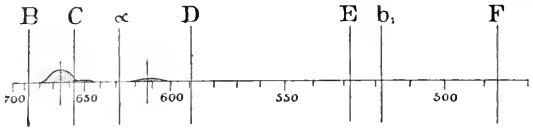
Les milieux des bandes correspondent aux longueurs d'ondes λ 667,8 et λ 608,1.

(1) J. Formánek : *Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe*, chez J. Springer, Berlin, 1900.

(2) L'auteur de cette nouvelle méthode d'analyse, *Docent* à l'École polytechnique tchèque de Prague et chimiste supérieur au laboratoire analytique de l'Etat, se contentait, en sa qualité de chimiste analytique, de l'étude d'un certain nombre de couleurs, sans avoir égard à leur importance plus ou moins grande dans nos industries. Ce n'est que depuis peu de temps, qu'il nous promet de compléter son ouvrage, publiant dans la *Zeitschrift für Farben u. Textilchemie*, du Dr Buntrock, 1902, page 289) les tableaux de toutes les couleurs, parues jusqu'en 1902.

(1) Naturellement seulement les colorants qui donnent des spectres *caractéristiques (et la plupart des colorants artificiels en donnent)* excepté certaines couleurs bleues, jaunes, brunes, oranges, noires, et quelques autres, qui ne donnent pas des bandes assez nettes.

Le *Thiocarmin R* (C) donne le spectre T II (solution aqueuse).



Thiocarmin R (*C*).

(Solution aqueuse).

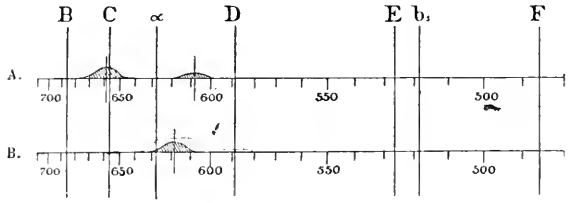
T II.

Les milieux des bandes correspondent aux longueurs d'ondes λ 665,5 et λ 613,2.

Malgré la grande ressemblance de la position et de la forme des bandes d'absorption de ces deux colorants, il n'y a pour nous aucun doute sur la matière colorante analysée.

Citons quelques exemples un peu plus compliqués (1).

I. — Admettons qu'il s'agisse de l'analyse d'un vert basique. La position et la forme de ses bandes d'absorption seraient les suivantes : T III A (solution aqueuse).



Vert méthylène extra.

(Solution aqueuse).

Vert malachite.

Solution aqueuse).

T III.

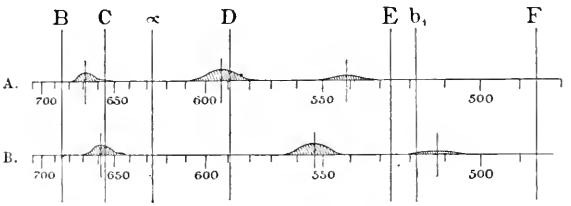
Les milieux des bandes correspondent aux longueurs d'ondes λ 659, λ 607. Il est hors de doute que nous avons à faire au *Vert méthylène* et non au *Vert malachite* qui offrirait la bande d'absorption T III B dont le milieu correspond à λ 618,3 (solution aqueuse).

Il est également hors de doute que nous n'avons pas affaire à un mélange d'un bleu (par exemple du bleu méthylène dont les bandes ressemblent aux bandes du vert méthylène voir T I) avec du jaune (car il faudrait pouvoir distinguer la présence du jaune par l'absorption dans la partie violette du spectre).

II. — Prenons un bleu marine commercial (mélange d'un bleu basique avec un violet basique).

Par exemple:

α. — Le Bleu méthylène nuancé avec du violet méthyle 6 B nous donnerait le spectre T IV A (solution aqueuse).



Bleu méthylène et Violet méthyle 6B.

(Solution aqueuse).

Bleu méthylène et Violet méthylène RRA.

(Solution alcoolique).

T IV.

Les milieux des bandes correspondraient par exemple aux longueurs d'ondes λ 667,8 λ 593,5 λ 541,3.

β. — Le même Bleu méthylène, nuancé avec du Violet méthylène RRA nous donnerait le spectre T IV B (solution alcoolique). Les milieux des bandes correspondraient par exemple aux longueurs d'ondes λ 657,6 λ 553 λ 512,3.

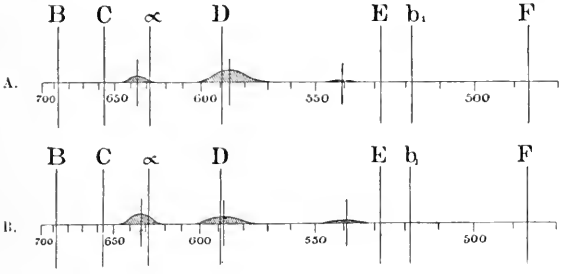
Pour qui est familiarisé avec la méthode Formánek, cette simple différence suffira souvent à s'orienter sur la nature du bleu et du violet qui composent le bleu marine.

III. — Le Bleu marine fait avec du *Bleu méthylène nouveau* N (*C*) et du violet méthyle 6B

(1) Je ne cite que quelques exemples de colorants basiques. Mais il serait facile de citer, de la même manière, des colorants acides ou autres.

donnerait par exemple le spectre suivant : T v A (solution aqueuse) ou T v B (solution alcoolique).

Les milieux des bandes correspondraient par exemple aux λ 636 λ 585,7 (solution aqueuse) ou λ 632,4 λ 588,3 (solution alcoolique).



Bleu méthylène nouveau N (C) et Violet méthyle 6B.

(Solution aqueuse).

Bleu méthylène nouveau N (C) et Violet méthyle 6B.

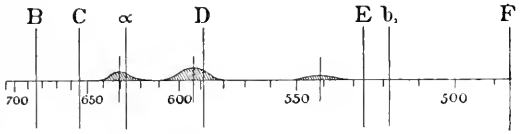
(Solution alcoolique).

T v.

Dès le premier coup d'œil dans le spectroscope, il n'y aura pas de doute sur l'espèce des deux bleus auxquels nous avons à faire dans notre bleu marine. (Nous avons vu sur T I, à côté de la bande principale du bleu méthylène, une bande faible λ 608,1. Cette bande disparaît dans notre bleu marine T IV A ou T IV B. La table T V A nous donne au contraire un exemple où la bande principale du bleu : λ 586,5 et la bande principale du violet λ 593,5 se réunissent et donnent par exemple une nouvelle bande avec λ 585,7, mais il ne sera pas difficile de distinguer ces deux couleurs.)

IV. — Je cite encore un autre exemple de bleu marine.

T VI. — La solution aqueuse nous montre le spectre du *Bleu crésyl brillant 2B* nuancé avec le même violet méthyle 6B (solution aqueuse).



Bleu crésyl brillant 2B et Violet méthyle 6B.

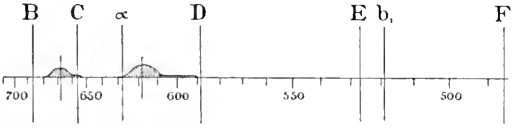
(Solution aqueuse).

T VI.

Les milieux des bandes correspondraient par exemple aux λ 630,4 λ 593,5.

La ressemblance entre V et VI est assez grande, mais il est facile de distinguer ces couleurs, en faisant les réactions d'après Formánek avec HNO_3, NH_3 et KOH. On constate que le violet est du violet méthyle 6B et non du violet méthylène RRA par la grande différence dans la position des bandes (T IV A et B), que c'est du violet méthyle 6B et non du violet méthyle 2B par suite de la petite différence dans la position de la bande après avoir ajouté de HNO_3 à la solution aqueuse, par exemple : la bande principale du violet méthyle 6B se déplacera par l'action de HNO_3 de λ 593,5 à λ 634, tandis que la bande principale du violet méthyle 2B se déplacerait de λ 589,5 à λ 629.

V. — Il est facile de distinguer par exemple du bleu méthylène, nuancé avec du vert malachite, le spectre de la T VII (solution aqueuse) nous le montre.



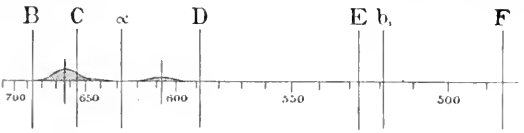
Bleu méthylène et Vert malachite.

(Solution aqueuse).

T VII.

Les milieux des bandes correspondraient à λ 668,1 λ 618,3.

Le même bleu nuancé avec du vert méthylène donne le spectre T VIII (solution aqueuse).



Bleu méthylène et Vert méthylène extra conc.

(Solution aqueuse).

T VIII.

dont les milieux des bandes correspondent à λ 663 3 λ 607,7. Ce n'est ni la position du bleu ni celle du vert. Pour distinguer ces deux couleurs il faudrait faire les réactions indiquées par Formánek.

Il va sans dire que, pour les questions difficiles, une certaine habileté dans la combinaison des faits acquis par de nombreux essais pratiques est indispensable, aussi bien ici qu'en toute autre méthode analytique.

Un autre problème de la plus grande importance pour tout chimiste, occupé dans les industries textiles, est l'analyse des tissus teints ou imprimés.

Il existe dans les différents traités de teinture et d'impression et autres publications techniques, des tableaux résumant les réactions des matières colorantes sur tissus. Mais quand nous avons à faire l'analyse d'un mélange de couleurs, et tout praticien sait que l'emploi d'une couleur unique est rare pour la production d'une nuance, ces tableaux, résumant les réactions des couleurs pures, ne peuvent nous rendre que peu de services.

Par contre la méthode Formánek facilite considérablement une analyse pareille.

La première difficulté à vaincre, dans ce genre d'analyse, consiste à enlever la matière colorante du tissu et à trouver des dissolvants appropriés qui ne modifient pas les couleurs. Ces dissolvants changent suivant la nature de la fibre et la constitution chimique des couleurs employées.

Des essais nombreux m'ont prouvé qu'on arrive assez facilement à détacher du tissu (coton, laine ou soie) presque toutes les couleurs, qu'elles soient basiques, acides, directes, ou à mordants ou développées sur fibre, soit avec de l'acide acétique 90 %, soit avec de l'alcool éthylique. On peut employer assez fréquemment ces deux dissolvants dilués avec de l'eau. La dissolution s'opère souvent à froid, dans la plupart des cas avec l'aide de la chaleur. Dans certains cas, je me sers de l'acétine technique, mais incolore.

La plupart des couleurs acides employées sur laine ne se dissolvent ni dans l'acide acétique à 90 %, ni dans l'eau, ni dans l'alcool absolu, que ce soit à froid ou au bouillon. Mais, chose curieuse, leur solution se fait très aisément dans l'alcool absolu additionné d'un peu d'eau (alcool légèrement dilué).

Le bleu patenté (*M. L. B.*) (1) et la nouvelle coccine (2)(*A*) sont dans ce cas. Ce sont des exemples à l'appui de la théorie de M. Witt. Par contre, d'autres couleurs sur laine, telle que la Rhodamine B (3), qui est plus basique, se dissolvent assez bien dans l'acide acétique, ce qui prouverait que la constitution chimique de la couleur entre également en jeu dans le phénomène de la dissolution.

Souvent ces mêmes couleurs se dissolvent bien dans l'alcool éthylique étendu d'eau. On a recours, dans bien des cas, aux deux dissolvants, surtout pour les nuances composées, où certains tours de main dans l'emploi de ces deux dissolvants peuvent nous aider à la détermination de la position exacte de la bande d'absorption, par exemple une quantité faible de violet méthyle mélangée à beaucoup de bleu méthylène, etc., etc.

Le bleu méthylène se dissout plus facilement dans l'acide acétique que dans l'alcool éthylique dilué, tandis que celui-ci dissout très bien les violets méthyle. Dans le cas où peu de violet méthyle se trouverait mélangé à beaucoup de bleu méthylène, la faible bande d'absorption du violet méthyle serait attirée par la forte bande du bleu méthylène. Mais en traitant l'échantillon par l'alcool dilué on enlèvera d'abord du tissu la plus grande partie du violet et une faible portion du bleu et il nous sera facile, grâce à cette séparation, de mesurer exactement la position de la bande du violet.

De même il n'y aura aucune difficulté à déterminer, dans une nuance, un mélange de bleu méthylène, de violet méthyle 6B et de rhoduline ou une safranine avec un jaune basique.

On distinguera aussi bien dans un violet la gallocyanine ou le prune, etc.

Il en est de même avec les colorants directs. Pour ces deux groupes, l'acide acétique ou l'alcool éthylique, nous rendrons de bons services comme dissolvant.

Pour la soie, la facilité avec laquelle se dissolvent les colorants basiques dans l'acide acétique est fort caractéristique ; à l'aide de cet acide, nous pouvons nous rendre compte, dès le commencement de l'analyse, si nous avons affaire à une couleur basique ou acide.

Dans bien des cas, l'examen spectroscopique d'une première solution suffira à un chimiste expérimenté pour le renseigner sur les colorants employés pour la production d'une nuance. Pour identifier exactement les colorants on n'aura qu'à évaporer cette dissolution au bain-marie, redissoudre dans les dissolvants indiqués par Formánek et faire une analyse complète.

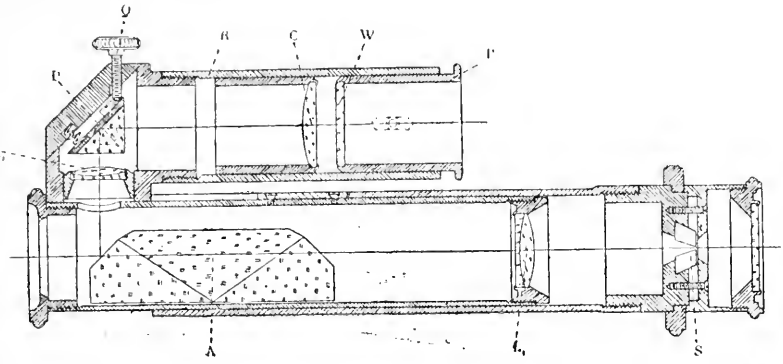
Les analyses *absolument exactes* demandent l'emploi d'un grand spectroscope ; mais on peut se servir, pour les analyses techniques, approximatives, mais *suffisamment exactes*, d'un petit spectroscope dont voici la description :

(1) Couleur acide sulfonée.
(2) Couleur acide sulfonée.
(3) Couleur acide non sulfonée.

Spectroscope de poche avec échelle des longueurs d'onde de Zeiss à Iéna.

Cet appareil dont je me sers depuis une année permet une exactitude suffisante, et je peux le recommander à tous ceux qui veulent apprendre à faire ce genre d'analyse.

Le spectroscope deviendra, à mon avis, sous peu l'auxiliaire indispensable de toutes nos recherches analytiques, poursuivies en vue de découvrir la composition des nuances ou des matières colorantes, et il rendra également d'importants services aux chimistes occupés dans les laboratoires scientifiques des fabriques de couleurs.



S. — Fente à ouverture variable.
L_1. — Lentille.
A. — Prisme d'Amici.
L_2. — Loupe pour la vision de l'échelle des longueurs d'onde W dont la mise au point se fait par le jeu du tube B qui porte l'échelle dans sa gaine R.
C. — Condensateur.
P. — Prisme à réflexion totale réglé par la vis Q, projette l'image virtuelle de l'échelle sur l'image également virtuelle du spectre.

REMARQUES SUR L'ANALYSE SPECTRALE DES MATIÈRES COLORANTES

Par M. Léon LEFÈVRE.

Il y a une douzaine d'années, j'avais été frappé par une étude de MM. Girard et Pabst insérée dans l'*Agenda du chimiste pour 1886*, p. 485, sous le titre : *Sur l'emploi des spectres d'absorption*. Un instant, j'entrevis là un procédé simple pour la détermination des matières colorantes, mais certaines indications des auteurs : que la position des bandes n'est pas absolue, qu'elle change avec la concentration, l'éclairage, la nature du dissolvant et la réaction de la solution, me firent conclure qu'il y avait trop de facteurs variables pour une méthode pratique destinée à l'industrie et je n'y songeai plus.

Quand j'eus connaissance de l'intéressant travail de M. Pokorný et que je l'eus entendu expliquer, avec une chaleur et une conviction entraînantes, quels services peut rendre le spectroscope dans les industries de la teinture et de l'impression, je me souvins de la note de Girard et Pabst et je lui fis part des objections qu'elle soulevait.

Il me répondit que la méthode de Formánek, qu'il appliquait, était tout autre chose, et, à la remarque que je lui fis sur l'influence possible du dissolvant, de sa concentration, il répliqua très nettement : Les bandes d'absorption occupent toujours la même position dans les conditions ou j'opère et qui sont celles décrites dans mon mémoire.

Cette affirmation se retrouve d'ailleurs dans ledit mémoire.

Ceci dit, voici la note de MM. Girard et Pabst, reproduite, en partie, dans toutes les éditions annuelles de l'*Agenda du chimiste* jusqu'en 1898, date à laquelle cette publication a cessé de paraître.

« L'étude des spectres d'absorption peut fournir souvent des renseignements utiles dans la détermination des matières colorantes, et en tous cas présente le grand avantage de n'exiger que de petites quantités de matières et de ne pas les dénaturer; les caractères positifs ou négatifs qu'on tire de cet examen ont la même importance que, par exemple, la réaction avec l'hydrogène sulfuré en analyse minérale.

« Pour ce genre de recherches, nous recommandons de préférence les spectroscopes de poche, les plus petits et les plus lumineux possible. Ces instruments devront satisfaire aux conditions suivantes :

« 1° L'image visible du spectre avec une longueur d'au moins 2 centimètres 5.

« 2° La fente s'élargira à volonté, et aura au plus 1/2 centimètre de hauteur.

« 3° Avec une ouverture étroite de la fente, on verra encore le spectre brillant de A à G, et les raies D, E, F seront nettes, suivant la mise au point. Les liquides seront observés dans des tubes à essais, à la lumière diffuse du jour de préférence; les lumières artificielles donnent des résultats différents, ce qui tient à l'inégale intensité des rayons colorés qui les constituent. Nous préférons de beaucoup les tubes à essais aux cuves à faces parallèles.

. . . . . .

« Les matières colorantes donnent, suivant les cas, des bandes ou bien des absorptions unilatérale ou bilatérale.

. . . . . .

« Les bandes peuvent être prononcées ou estompées, se terminer brusquement ou se dégrader d'un seul côté ou des deux.

. . . . . .

« *La position des bandes n'est pas absolue comme celle des raies du spectre; elle change avec la concentration, la nature de l'éclairage, celle du dissolvant et la réaction acide ou alcaline de la réaction.*

« Pour certaines matières colorantes, surtout les jaunes, il y a souvent avantage à les examiner avec une fente large et sous une notable épaisseur; on discerne alors, dans l'absorption graduelle du violet, des bandes plus ou moins caractéristiques, qui échappent à la vue dans les conditions habituelles.

. . . . . .

« Dans notre tableau (il comprend 138 spectres), les matières colorantes sont groupées en jaunes, rouges, bleues, etc.; il sera donc facile, en se servant de deux ou trois réactifs, de déterminer leur nature en tenant compte de leur solubilité dans les divers dissolvants.

« On peut de même étudier les tissus colorés, en dissolvant, au préalable, le mordant dans un acide et reprenant l'étoffe par l'alcool; on extrait ainsi la matière colorante qu'on cherche au spectroscope et à l'aide des réactifs. »

Il est donc établi qu'au point de vue antériorité, c'est MM. Girard et Pabst qui ont appliqué l'analyse spectrale à la détermination qualificative des couleurs. Ceci, d'ailleurs, n'enlève rien au mérite de M. Formánek dont l'ouvrage : *Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe* est conçu dans un tout autre esprit que le mémoire de MM. Girard et Pabst, ni au zèle de M. Pokorný pour faire entrer dans la pratique cette nouvelle méthode d'analyse. Je ne crois pas qu'avant lui on y ait jamais songé.

Il reste toutefois à mettre d'accord deux affirmations contraires : l'une, des chimistes français, sur la variabilité des bandes selon les conditions de l'expérience, concentration et éclairage, l'autre, des chimistes tchèques, sur la fixité de ces mêmes bandes, quelle que soit la concentration, l'acidité, etc.

En ce qui concerne la nature de l'éclairage, la chose s'explique. MM. Formánek et Pokorný emploient toujours la lumière du gaz, portée à l'incandescence (bec Auer); leurs résultats sont donc toujours comparables; il faudrait néanmoins établir qu'ils restent les mêmes, si on utilise une lumière jaune : alcool ou bec Bunsen avec sodium, par exemple.

Quant à la concentration, il est possible que, jusqu'à un certain degré, elle n'ait pas d'influence sur la position des bandes; j'ai remarqué que M. Pokorný emploie des solutions très faibles. Là encore il serait intéressant d'avoir quelques réactions contradictoires.

Il ne faut point s'étonner si la méthode préconisée, encore à ses débuts, présente quelques lacunes : le contraire serait étonnant. Beaucoup de points restent à éclaircir. M. Formánek, lui, ne s'est occupé que des couleurs elles-mêmes; il n'avait donc pas à s'occuper d'influences secondaires venant modifier ou compliquer le spectre d'absorption. Avec les couleurs fixées sur le tissu, il faudra s'attendre à quelques troubles. Par exemple, les mordants métalliques, en se dissolvant dans l'acide acétique, n'interviendront-ils pas eux-mêmes en donnant des bandes? etc., etc.

Quoi qu'il en soit, la méthode est élégante et, quand elle sera mise tout à fait à point, je ne doute pas qu'elle ne rende de réels services. Il faut donc remercier M. Pokorný de s'être attaché à faire connaître les travaux de M. Formánek et engager les chimistes à essayer ce procédé sur lequel nous reviendrons avec détails et échantillons démonstratifs à l'appui.

Léon Lefèvre.

ÉTUDE SUR LE ROUGE TURC ANCIEN PROCÉDÉ

Par M. Félix DRIESSEN (1).

I

Préparation et propriétés du mordant organique.

La meilleure étude sur les différents procédés de rouge turc (ancien procédé) est celle de M. Théodore Chateau, parue dans le *Moniteur scientifique* de l'année 1876.

Il en résulte, entre autres, que ce procédé est originaire des Indes.

J'ai visité deux fois les Indes, et surtout l'île de Java, et ai eu l'occasion de me procurer du tissu préparé en huile dans ces pays.

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1902, p. 180.

C'est avec ce tissu, que j'appellerai par la suite *Coton indien* tout court, que j'ai fait tous les essais dont il sera question dans le courant de cette étude. J'en ferai parvenir un mètre à la Société industrielle, afin de lui permettre de contrôler mes essais.

Il n'y a pas beaucoup de différence entre le procédé javanais pour faire le rouge turc et celui indiqué dans le travail de M. Chateau ; il consiste notamment à tremper la toile blanchie dans une émulsion de :

1 partie d'huile de ricin,
1 partie d'huile d'arachides,

plus une certaine quantité de cendres du Sambi (*Stadmannia sideroxylon*).

Ces cendres contiennent du carbonate de soude et l'émulsion se fait en mélangeant la solution aqueuse de ces cendres. On trempe le coton quatre fois par jour dans cette émulsion on le séchant, après chaque trempage, au soleil ardent. Pendant la nuit, les pièces de coton sont mises dans une cuvette ouverte ; on ne les couvre pas à cause de l'échauffement qui pourrait avoir lieu. Cette opération de trempage et de séchage alternatifs se répète jusqu'à ce que toute l'émulsion soit absorbée par le coton, après quoi l'on continue à tremper celui-ci dans la lessive des cendres de bois seule, pendant cinq jours. Enfin l'on donne un lavage final.

On voit ainsi qu'il n'y a guère de différence entre le procédé javanais et celui employé à la côte de Malabar, décrit dans les lettres des Pères Jésuites (voir *Lettres édifiantes et curieuses*).

Chose assez intéressante : A Java, comme à la côte de Malabar, on obtient le rouge sans intermédiaire d'alumine (voir *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1894, page 201). A Java, on emploie comme fixateur l'écorce du djjrak (*Symplocos fasciculata*), et comme matière colorante la racine de mankoudou (*Morinda citrifoglia*). A la côte de Malabar et à celle de Coromandel, on emploie, comme fixateur, les feuilles du casha (*Memecylon tinctorium*), et comme matière colorante la racine du chay (*Hedyotis umbellata*).

J'ai constaté que le coton indien contient le mordant organique en proportions beaucoup plus grandes que le coton qui était préparé, jadis, dans notre usine, suivant l'ancien procédé pour rouge turc. L'affinité du coton indien pour les couleurs d'aniline basique est beaucoup plus forte que celle du coton préparé chez nous, et surtout la grande facilité avec laquelle le coton indien attire les oxydes métalliques de leurs solutions est vraiment surprenante.

En étudiant le magnifique travail de M. Georges Witz (*Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1882, 1883) sur l'oxycellulose, j'ai constaté qu'il y a beaucoup de ressemblance entre cette oxycellulose et le mordant organique du coton indien.

Tous les deux attirent les oxydes métalliques de leurs solutions, même en quantités minimes ; tous les deux attirent fortement les matières colorantes basiques ; tous les deux repoussent les matières colorantes substantives, c'est-à-dire qu'ils se teignent moins foncé qu'un tissu blanc ordinaire.

Parmi les cartes que je vous envoie vous constaterez, sur celle (1) marquée de la lettre A, l'affinité, pour les colorants basiques, des différentes fibres : oxycellulose, soie, laine, laine chlorée, coton indien, coton écossais (dont il sera question plus loin) et coton blanchi.

Ces échantillons ont été teints dans une solution *froide* de bleu méthylène. Une seconde carte B fait voir les résultats obtenus au moyen d'une solution *chaude* de la même matière colorante. On voit que l'affinité de cette dernière pour l'oxycellulose et pour le coton indien est beaucoup moins grande à chaud qu'à froid.

Cette ressemblance entre l'oxycellulose et le mordant organique me paraissait si curieuse que j'ai un moment cru que l'huile avait partiellement transformé le coton en oxycellulose, et que cette transformation, qui ne se serait opérée que sur une couche superficielle très minime de la fibre, était suffisante pour expliquer le fait du coton indien attirant les oxydes métalliques. J'ai déposé cette idée dans un pli cacheté N° 700, de l'année 1892, que je vous prie de bien vouloir ouvrir.

Plus tard j'ai constaté que j'avais fait erreur. Il se forme bien dans la fabrication du rouge turc un peu d'oxycellulose à la surface de la fibre ; mais la grande affinité du coton indien pour les oxydes métalliques et les couleurs basiques est non seulement due à la formation de cette petite quantité d'oxycellulose, mais principalement à l'oxydation de l'huile même, qui, par cette oxydation, est liée intimement à la fibre.

J'avais été très heureux de constater que la réaction de M. Pokorný (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1893, page 282) sur la laine s'effectuait également sur le coton indien, et, par suite de cette intéressante communication de notre collègue, j'étais en possession d'une réaction très commode pour constater dans quel état de préparation, par rapport à la quantité de mordant organique fixée sur la fibre, se trouvait le tissu. En effet, si l'on laisse reposer un morceau de coton indien, durant une nuit, dans une solution de :

5 gr. alphanaphtylamine,
100 — alcool,
900 — eau,

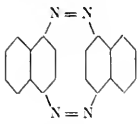
qu'on le retire le lendemain et qu'on le plonge ensuite dans une solution de nitrite de soude, contenant :

1 lit. eau,
3 gr. nitrite de soude,
2 — 4 acide sulfurique,

(1) Les cartes mentionnées dans ce travail ont été déposées dans les Archives de la Société industrielle.

on voit, après quelques instants, se développer une magnifique couleur brun foncé, de la nuance même que donne la laine, couleur très solide à tous les agents chimiques : savon, chlore, lumière, acides (voir cartes C et D).

L'oxycellulose ne donne pas cette réaction (voir la carte D). D'après mon opinion, il doit se former le corps suivant :



et comme ce corps forme une chaîne absolument fermée, la couleur doit être d'une solidité extrême, étant donné que l'alphanaphtylamine s'est d'abord dissoute dans le mordant gras organique et développée ensuite, par copulation, en matière colorante insoluble.

Au moyen de cette intéressante réaction, il devenait facile de constater la solubilité du mordant organique dans différents dissolvants.

Ci-dessous les résultats de mes recherches :

Alcool. — Coton indien traité dans l'alcool à froid pendant une nuit et placé dans les bains d'alphanaphtylamine et de nitrite.

Accuse une coloration moins foncée qu'un même échantillon non traité; il y a donc eu dissolution d'une petite partie du mordant organique ; mais, même en laissant l'échantillon pendant huit jours dans l'alcool et en le faisant bouillir avec le même dissolvant, on ne parvient pas à enlever plus que la moitié à peu près du mordant organique.

Éther. — Même résultat qu'avec l'alcool. Le mordant organique est donc partiellement soluble dans l'éther et l'alcool.

Benzine, térébenthine. — Ont très peu d'action sur le mordant organique de mon coton indien. On ne voit qu'une très légère différence entre un échantillon non traité et un échantillon traité avec les deux agents, en le soumettant à la réaction Pokorný.

Éther de pétrole. — Le mordant organique est *insoluble* dans l'éther de pétrole et cette propriété m'a permis de constater que les carbonates alcalins ne sont pas nécessaires pour faire le rouge turc, comme je le démontrerai plus loin.

Sulfure de carbone. — Dissout le mordant organique partiellement à froid.

Acétone. — Dissout le mordant organique en plus grande quantité que le sulfure de carbone.

Acide phénique. — Le coton indien plongé durant une nuit dans du phénol, et puis traité comme ci-haut (réaction Pokorný), ne donne plus qu'une légère teinte brunâtre.

Acide acétique glacial. — J'ai trouvé que l'acide acétique glacial est le meilleur dissolvant pour le mordant organique du coton indien. Après traitement, le coton était devenu parfaitement blanc, avait perdu sa teinte jaunâtre. J'ai ainsi obtenu, en opérant sur une plus grande quantité de coton indien, un corps gras surnageant à la surface du liquide, quand on dilue l'acide acétique avec de l'eau. En purifiant ce produit, on arriverait à faire l'analyse élémentaire de la matière grasse si longtemps cherchée.

Acides. — Le coton indien placé durant une nuit dans les acides chlorhydrique et sulfurique normaux ne perd pas beaucoup de son mordant organique, ce que prouve le traitement Pokorný : l'acide nitrique agit encore moins.

Soude caustique. — La soude caustique 5° B°, à la température de 50° centigrades, enlève le mordant organique du tissu ; il y a donc probablement saponification du corps gras.

Carbonate de soude (58 gr. par litre). — Le coton indien supporte un traitement dans cette solution, même jusqu'à une température de 50° centigrades sans perdre beaucoup de son mordant organique. Ce n'est qu'en le traitant, durant un certain temps, dans cette solution *au bouillant* qu'on parvient à enlever le mordant organique, et le traitement organique avec l'alphanaphtylamine et le nitrite ne donne plus de coloration.

Eau sous pression de quatre atmosphères. — Quand on traite un échantillon de coton indien dans un autoclave avec de l'eau sous une pression de quatre atmosphères, et qu'on lui donne ensuite le traitement Pokorný, on voit que la couleur obtenue est absolument la même que celle d'un échantillon de coton indien non soumis à cette opération de vaporisage ou plutôt d'avivage (voir carte E).

Par cette même réaction Pokorný, j'ai aussi pu constater que tous les rouges turcs, produits par les procédés d'émulsion, et fabriqués ici en Europe, étaient bien imparfaits. En effet, comme je l'ai déjà mentionné, les échantillons de notre fabrication, après bains blancs usuels et dégraissage, ont été traités suivant la méthode Pokorný et le résultat n'a été qu'un brun très clair. J'ai aussi traité ainsi les échantillons se trouvant dans Persoz, tome 3, page 193 : « Toile huilée et dégraissée », avec le même résultat. Je puis donc dire que le procédé à l'émulsion qui, aux Indes, donne de si magnifiques résultats, grâce à la lumière intense des rayons du soleil des tropiques, n'a donné ici, en Europe, que des résultats très médiocres, et ceux qui ont jadis fabriqué des rouges turcs, suivant le procédé à l'émulsion, même avec le concours de chambres chauffées jusqu'à 160° Fahrenheit, se rappelleront le peu de régularité qui caractérisait cette branche de notre industrie.

Il n'en est pas de même du procédé Steiner, indiqué dans J.-J. Hummel : *The Dyeing of Textile Fabrics*, 1835, page 438. D'après ce procédé, le coton est de suite imprégné d'une huile chaude et, ensuite, exposé à une température de 180° Fahrenheit, pour être traité ensuite, différentes

fois, en carbonate de soude. Ce procédé se fait encore, de nos jours, en Écosse, et, grâce à l'amabilité d'un de mes amis, j'ai reçu une pièce de coton traitée de cette manière. J'ai constaté que celui-ci se comporte exactement de la même façon que le coton indien, comme on peut le constater sur les différentes cartes d'échantillons accompagnant cette étude. Du reste, M. Hummel a fait observer que ce procédé donne un rouge turc d'un brillant, d'une intensité exceptionnels et que la couleur est supérieure à tout point de vue à celle obtenue avec l'ancien procédé à l'émulsion, ce qui est pleinement confirmé par mes expériences. Le coton écossais (procédé Steiner, préparé en huile chaude) peut aussi être traité en vase clos avec de l'eau à quatre atmosphères de pression, sans que son mordant organique se dissolve.

Betanaphtylamine. — Avec cette base, au lieu de l'alphanaphtylamine, on obtient sur le coton indien, tout comme sur la laine, une couleur orangé-sale (voir carte F).

La *Paraphénylénediamine* donne de suite une coloration noire au coton indien, tout comme à la laine. Après traitement en nitrite, les teintes sont un peu moins foncées. L'oxycellulose se teint également comme le coton, mais moins foncé que celui-ci (voir cartes G et H).

C'est probablement la position para qui exerce ici son influence, parce que la *Métaphénylènediamine* ne donne aucune coloration, ni avec la laine ni avec la soie.

La *Phénylhydrazine* donne une teinte chamois (solide à l'eau bouillante), avec le coton indien, ainsi qu'avec l'oxycellulose. La teinte est considérablement renforcée dans le bain de nitrite (voir cartes I, K, L). Le coton blanchi reste absolument blanc dans cette réaction.

La *Benzidine* est attirée aussi par l'oxycellulose, tout comme par le coton indien, et par le traitement nitreux, la coloration est légèrement renforcée (cartes M et N).

La *Dianisidine* n'a aucune influence sur l'oxycellulose, mais donne une teinte sale sur le coton indien, renforcée par le traitement nitreux (voir cartes O et P).

Nous voyons donc que, par suite de la présence du mordant organique sur la fibre, celle-ci se comporte entièrement comme le fait la laine en teinture avec les couleurs basiques et les amines aromatiques.

Il y a même quelques matières colorantes acides qui sont attirées par le coton indien ; j'ai fait les essais suivants :

L'Acide picrique (3 groupes NO^2, 1 groupe OH). — Ne teint absolument pas le coton indien (voir carte Q).

Le *Thiocarmin* (2 groupes SO^3). — Ne teint pas le coton indien ; alors même qu'avec addition de chlorure de baryum, on arrive à teindre du coton ordinaire préparé en tannin, le coton indien reste à peu près incolore (voir cartes R et S).

Le *Violet acide* (1 groupe OH, 1 groupe SO^3). — Teint parfaitement le coton indien, à froid pourtant mieux qu'à chaud, tandis que la laine se teint beaucoup mieux à chaud (voir cartes T et U).

Azofuchsine (2 groupes OH, 1 groupe SO^3). — Ne teint pas le coton indien (voir carte V).

Grocéine 2 RX (1 groupe OH, 1 groupe SO^3). — Teint parfaitement le coton indien, et, comme presque toujours, mieux à froid qu'à chaud (voir cartes W et X).

J'ajoute encore deux cartes montrant la différence de la teinture en fuchsine, à chaud et à froid (voir cartes Y et Z).

J'ai déjà indiqué que le coton indien se teint avec les couleurs basiques mieux à froid qu'à chaud, exactement comme M. Witz l'a observé pour l'oxycellulose, et on peut également faire disparaître ces teintures en laissant le coton pendant quelque temps dans l'eau, exactement comme l'indique M. Witz pour son oxycellulose. Je suis donc porté à croire que nous avons affaire ici à une véritable *dissolution de la matière colorante dans l'oxycellulose ou dans le mordant organique du coton indien, suivant l'hypothèse émise par M. N. O. Witt.*

La grande question est maintenant de savoir si les alcalis employés dans les procédés pour rouge turc sont nécessaires pour obtenir le mordant organique, et je puis répondre à cette question d'une manière absolument *négative.* En effet, j'ai trempé du coton blanchi dans l'huile de ricin, et je l'ai exposé pendant six mois à la lumière ; il a bruni. En traitant ensuite ce coton par l'éther de pétrole, pour enlever l'huile non modifiée, j'ai obtenu un coton identique en propriétés au coton indien, sans le concours d'un alcali. Ce coton m'a donné avec l'alphanaphtylamine la même réaction que le coton indien. Aussi, en le laissant dans une solution d'alun potassique, le coton, ainsi préparé et traité, attire l'alumine et se teint en rouge turc, tout comme le coton indien.

Il est donc établi que les alcalis ne sont pas nécessaires pour obtenir un rouge turc, et l'on peut parfaitement bien préparer le mordant gras organique sans cet intermédiaire. Dans les premiers passages du rouge turc, ancien procédé, on a employé les alcalis, probablement afin d'obtenir une émulsion qui, devenant ainsi plus diluée, s'attache mieux à la fibre et s'oxyde plus aisément à la lumière. Dans les derniers passages de ce procédé rouge turc, l'alcali sert tout simplement à enlever l'huile non oxydée du tissu.

II

Mordançage.

Les magnifiques recherches de M. Witz (*Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1882, 1883) sur l'oxycellulose ont démontré que celle-ci possède la propriété d'attirer les oxydes

métalliques de leurs solutions, et comment on peut profiter de cette propriété pour la recherche de quantités minimes de vanadium.

J'ai constaté que le coton indien possède également cette même propriété, dont il a été question dans le procès-verbal de votre comité de chimie, 1883, page 28. On y lit « qu'on peut mesurer la transformation de l'huile par la quantité d'alumine qu'elle attire ».

Quoique les résultats que j'ai obtenus avec de faibles doses d'alun potassique ne soient pas si surprenants que ceux de M. Witz avec le vanadium, ils sont, néanmoins, assez intéressants.

En effet, en déposant un morceau de coton indien, durant une nuit, dans une solution d'un gramme d'alun potassique, par litre d'eau distillée, sans aucune autre addition, et en le teignant le lendemain avec de l'alizarine, j'ai obtenu un rouge très vif et très foncé, beaucoup plus intense que le même rouge obtenu sur oxycellulose déposé dans un même bain d'alun, et beaucoup plus solide aux acides que ce dernier.

En diminuant la quantité d'alun, j'obtenais encore un rouge avec 30 milligrammes d'alun par litre et un rose pâle même avec 4 milligrammes d'alun par litre. Je dois faire observer ici qu'après teinture il ne faut pas négliger de traiter les échantillons, différentes fois, en eau bouillante afin d'en enlever l'alizarine, mécaniquement adhérente à la fibre.

En opérant de cette façon, on pourra donc, facilement et sans analyse, constater la présence de fort minimes quantités d'alumine dans un liquide.

Il est donc établi que l'oxycellulose et le coton indien attirent l'alumine d'une solution d'alun, sans aucune addition d'alcali, et que tous les deux peuvent *complètement* épuiser un bain d'alun.

Quand on examine les différents procédés des Indiens pour teindre en rouge turc, on est frappé de ne pas remarquer la présence de l'alumine dans la composition de leurs bains. Au moyen de la réaction décrite ci-haut, j'ai cherché où pourrait bien se trouver l'alumine nécessaire pour former leur rouge. Je pensais d'abord que leurs eaux étaient *âpres* (voir *Lettres édifiantes et curieuses*) et contenaient de l'alumine ou bien que l'alumine pouvait peut-être se trouver dans leurs racines de chay.

J'ai été assez heureux pour constater, au moyen de la méthode décrite ci-dessus, que le djirak (*Symplocos fasciculata*) contient de l'alumine, en grandes quantités, et j'ai déposé cette découverte dans un pli cacheté (N° 1276, en juillet 1901) que je vous prie de bien vouloir ouvrir.

Tout est donc, dès à présent, bien éclairci dans le procédé indien, et l'opinion émise, dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1892, page 201, que le rouge des battiks doit être un rouge à base de chaux, est erronée, parce qu'en frottant leur coton huilé avec du djirak mélangé au mankoudou et de l'eau, les Javanais mettent, en même temps que la matière colorante, le mordant sur le tissu; l'eau apportera probablement la chaux nécessaire.

En plongeant un petit échantillon de 30 centimètres carrés dans une solution de 10 milligrammes d'alun potassique en 60 centimètres cubes d'eau, j'ai obtenu la même nuance par teinture en alizarine qu'en le plongeant dans un mélange de 100 milligrammes de djirak avec 60 centimètres cubes d'eau, de sorte que le djirak doit contenir à peu près 1 % d'$Al^2 O^3$.

Il existe différentes sortes de djirak qui contiennent l'alumine en combinaisons différentes. En effet, le djirak, que j'ai moi-même emporté de *Samarang*, et qui semble être l'écorce d'un assez grand arbre, contient l'alumine sous forme de tartrate, pendant qu'un autre djirak, qu'on m'a envoyé de *Batavia*, et qui semble provenir des branches d'un arbrisseau, contient l'alumine sous forme de sulfate.

Le *sassa*, que les Javanais emploient beaucoup dans ces derniers temps à la place du djirak, contient aussi l'alumine sous forme de tartrate, et il est bien curieux que l'on m'écrive de Batavia que les fabricants de battiks aux Indes disent que « le sassa leur convient mieux, parce qu'il est *minder scherp = weniger scharf*, que le djirak de Batavia, contenant le sulfate.

D'après mes expériences, le sassa contient aussi moins d'alumine que le djirak, et cela correspond avec la proportion dans laquelle les Javanais emploient les deux drogues mordantifères :

Pour le sassa, ils emploient 1/4 de sassa et 2/3 de mankoudou ;

Pour le djirak, ils emploient 1/4 de djirak et 3/4 de mankoudou.

Quelques jours après ma découverte de l'alun dans le djirak, mon frère partait pour les Indes et je le priai de m'envoyer des feuilles de casha (*Memecylon tinctorium*) de la côte de Coromandel, parce qu'après constatation de l'alumine dans le djirak j'étais convaincu que le même corps devait se trouver dans ces feuilles, qui sont déjà décrites par les Missionnaires Jésuites, en 1743 (voir *Lettres édifiantes et curieuses*).

Mon frère vient de m'envoyer une plante entière qu'il a lui-même déterrée à Madura et, comme je l'avais prévu, cette plante contient également de l'alumine en grande quantité. Il m'écrit même qu'il existe à Madura une teinturerie de rouge turc, qui consomme 30 000 kilos d'alizarine artificielle à 20 % par an, et qui pour mordancer ne se sert que des feuilles du *Memecylon tinctorium*.

Voilà donc un problème résolu, dont on a cherché la solution pendant plus d'un siècle. En effet, M. Edward Bancroft dans son *Experimental researches concerning the philosophy*

of permanent colours, 2e édition, Londres 1813, ne comprend pas comment le procédé indien ne fait pas mention d'alun, et il dit à la page 290 du second volume :

But what to think of those, who more recently as well as formerly, have in their communications omitted to mention the employment of any preparation of alum in dyeing the Malabar and Coromandel red upon cotton yarn from the Chay-root ?

Tout ce chapitre est très intéressant à lire, et on voit comment même la présence du Dr Heyne, à Madras, n'a pu faire avancer la solution de ce problème. M. Bancroft est surtout étonné de ce que les Indiens emploient les feuilles de casha *in preference to alum*. Mais c'est justement parce que ces feuilles contiennent le tartrate d'alumine, qui semble être préférable au sulfate contenu dans l'alun !

Il est encore plus curieux que Bancroft mentionne dans son premier volume l'existence probable de plantes contenant de l'alumine. Je n'ai pas pu me procurer le premier volume de Bancroft en anglais, mais j'ai, dans ma bibliothèque, la traduction allemande : *Neues Englisches Färbebuch von Edw. Bancroft, erster Band, Nürnberg 1817*, et là se trouve à la page 21, dans une note marquée « xxx », que Loureiro avait décrit une plante *Decadia aluminosa, von welchem er sagt, dass die Rinde und noch mehr die trockenen Blätter desselben bei den Färbern in Cochinchina in starkem Gebrauch seien, um die Farben zu erhöhen und zu befestigen.*

En lisant ce passage on ne comprend pas pourquoi Bancroft se montre si étonné dans son second volume, et comment il peut dire à la page 298 : *But as the properties of the allie (casha) leaves are so very dissimilar to those of alum, that one cannot be supposed to produce the effects or answer instead of the other, etc.*

J'ai pu me procurer le livre de Loureiro, grâce à l'obligeance de mon ami. M. G. P. Rouffæer, et j'ai vu que Loureiro mentionne aussi le livre de Rumphius qui se trouve dans la bibliothèque de Leyde, et qui a pour titre : *Herbarium amboinensis*, Amsterdam, 1763. Dans le Liber 5, page 160, on trouve la description d'un arbre qu'il nomme *arbor aluminosa*, en hollandais : *de aluyn-boom*, ce qui doit être notre djirak, parce qu'il ajoute que la feuille et l'écorce de cet arbre sont employées par les habitants d'Amboine, au lieu de l'alun, dans la teinture du mankoudou et du sappan. Voici la description en latin :

Usus : Amboinenses hujus arboris foliis ac cortice utuntur loco aluminis ad rubrum colorem tingendum quod peragitum supra memoratu radicibus Bancudu et ligno Sappan.

Il faut donc admettre que Rumphius aura observé la propriété que possèdent l'écorce et les feuilles de cet arbre de fixer la matière colorante du mankoudou et du sappan, propriété qu'il aura attribuée à la présence d'alun dans des écorces et feuilles.

Voilà donc une dénomination assez claire et qui, pourtant, a échappé à tout le monde après lui, sauf à Loureiro. Persoz même n'a pas compris comment on a pu teindre le rouge turc avec de l'alun sans le saturer d'abord par un alcali, et il ne fait aucune mention de plante mordantifère (voir tome II, page 162).

Chose plus curieuse encore, c'est que ce même *Memecylon tinctorium* a été envoyé en Europe, et que ni M. Wardle dans son *Monograph on the dye-stuffs of India*, London 1878, page 29, ni M. Benner dans le *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1876, page 256, n'ont trouvé de l'alumine dans cette plante.

J'ai donc constaté, ou plutôt j'ai prouvé l'exactitude de la supposition de notre célèbre Rumphius : qu'il existe des plantes qui contiennent de l'alumine, sous forme soluble, dont les Indiens ont fait usage, depuis des temps immémoriaux, pour mordancer leurs fils et leurs tissus.

Il est intéressant de répéter ici les mots du Dr Heyne, dans *Tracts historical and statistical on India, by Benjamin Heyne, London, 1814 :*

Thouy the methods of the Indian dyers are exceedingly tedious and complicated, and though they are utterly unable to explain the rationale of their processes, yet the beauty of their colours cannot fail to be admired and must inspire us with the opinion, that a knowledge of their methods might improve the processes of the European dyers and might enable them to make some advantageous changes in the art, as at present practised, while the application of the light of chemistry to explain the nature of the Indian processes to enable the enlightened artist to throw out all the useless steps, might contribute more to the improvement of this beautiful art, than even the most sanguine is at present aware of.

Quant à moi, je ne crois pas qu'il existe des *useless steps* dans les procédés indiens ; au contraire, j'ai toujours admiré la beauté et la solidité extrêmes de leurs couleurs obtenues avec si peu de matières premières ; il est vrai qu'il ne faut pas tenir compte du temps qu'ils y mettent, car on sait que ce facteur n'est pour eux d'aucune valeur.

M. le Dr Heyne dit encore à la page 215 du même ouvrage :

I find, that nut-galls will not answer as a substitute for casha leaves. Perhaps some of the trees of Europe, that are known to communicate a yellow colour might be used in its place. I should be tempted for that purpose to try the Birch or the Alder.

J'ai fait des essais avec ces deux arbres, mais je n'ai pu trouver d'alumine dans les feuilles du bouleau ni dans celles du frêne.

Il y a encore un vaste champ laissé aux botanistes pour étudier ces plantes et la manière dont elles transforment l'alumine de la terre en sels solubles. Aux ethnologistes il restera à étudier quelles plantes sont employées par les indigènes dans leurs teintures. Il sera surtout intéressant de voir si au Pérou il ne se trouve point de végétaux contenant de l'alumine et si les indigènes ont aussi employé ces plantes en teinture. Les champs mortuaires d'*Ancon* donneront probablement une réponse affirmative, parce qu'après avoir visité le Musée ethnographique de Berlin, où sont déposées les trouvailles des Drs Reiss et Stübel, je suis convaincu qu'il y aura moyen d'établir que des relations ont eu lieu entre l'Asie et l'Amérique bien avant la découverte de ce dernier continent par les Espagnols.

Je vous envoie des tiges et feuilles des plantes en question, afin que vous puissiez répéter mes expériences.

III

Théorie de la fabrication du rouge turc, ancien procédé.

Il ne me reste plus maintenant qu'à résoudre la question de la théorie du rouge turc, ancien procédé. On aura déjà remarqué que la formule chimique du *Mordant organique* ne joue pas un si grand rôle dans cette fabrication intéressante, parce que, même si l'on pouvait arriver à préparer l'huile oxydée, il serait impossible de l'appliquer sur la fibre à cause de son insolubilité.

Je répète donc que j'ai constaté que l'huile modifiée *n'est pas* liée à un alcali et que cette huile se trouve attachée à la fibre d'une manière si intime que différents dissolvants ne peuvent pas l'enlever. On peut vraiment dire que le coton ainsi préparé est *animalisé*, en ce sens que la fibre se comporte comme la fibre animale : la laine. Avant de continuer cette étude et pour mieux faire comprendre le procédé ancien, considérons d'abord un instant ce qui se passe dans le mordançage et dans la teinture ordinaire du coton non préparé. Dans ce cas on trempe la fibre dans une solution d'acétate d'alumine ; elle est donc tout à fait *imbibée* de cette liqueur, et par le séchage l'alumine *se précipite dans la fibre même* sous forme d'hydrate d'oxyde d'alumine. L'alumine se trouve donc *dans* les cavités de la fibre. Par le bousage, le superflu de cet oxyde est enlevé et on procède à la teinture en alizarine avec la chaux comme mordant auxiliaire. Le rouge qu'on obtient est brunâtre, sans vivacité et non solide aux acides faibles. Pour aviver la nuance et obtenir une laque plus résistante aux acides, on la vaporise. La laque devient plus rouge, plus vive et plus résistante aux acides, parce que l'hydrate d'alumine est déshydraté (voir observation de M. Scheurer, Comité de chimie, 1883, page 30).

Dans le procédé *rouge turc*, le mordançage a lieu avec de l'alun potassique, l'hydrate d'alumine de l'alun est attiré par le mordant gras, et on pourra dire, avec M. O. N. Witt, que *l'alumine se dissout dans le mordant organique*, qu'il se forme entre ces deux éléments une *starre Lösung* d'hydrate d'alumine dans l'huile oxydée. La fibre même, en ce cas, *ne contient donc pas d'hydrate d'alumine insoluble*. On obtient le même résultat avec l'oxycellulose de Witz ; dans ce cas l'alumine serait *dissoute dans l'oxycellulose*.

Pour prouver l'exactitude de cette hypothèse, on n'a qu'à prendre :

1° Un morceau de coton ordinaire imprégné d'un mordant rouge et bousé ;

2° Une bande d'essai de Witz (oxycellulose) qui, par immersion dans l'alun, a attiré l'alumine ;

3° Un morceau de coton indien également abandonné pendant une nuit, dans une solution d'alun ;

4° Un morceau de laine déposé une nuit dans une solution d'alun.

On déchire ces quatre morceaux en deux et on met la moitié de chacun d'eux dans l'acide acétique glacial. Le lendemain on les lave et on les teint tous en alizarine. On observe alors que l'acide acétique glacial n'a produit aucun changement sur l'échantillon N° 1, mais il a presque complètement enlevé l'alumine des autres échantillons. On peut donc conclure que l'acide acétique glacial a bien pu agir sur l'hydrate d'alumine, qui était *en solution* dans les fibres 2 et 4 et dans l'huile oxydée du 3, mais qu'il n'a pas agi sur le N° 1, parce que l'hydrate d'alumine se trouvait *précipité* sous forme insoluble dans cette fibre.

On comprendra maintenant aussi que le procédé décrit par Persoz, dans lequel il fait passer les pièces rouge turc en *acétate* d'alumine, n'est pas rationnel et que ce n'est pas un rouge turc véritable, parce que, dans ce cas, l'alumine doit nécessairement se précipiter *dans* la fibre, ce qu'il faut justement éviter. En Ecosse, où l'on travaille suivant le procédé Steiner, les pièces sont mordancées en boyau en alun, sans addition d'alcali.

Il est bien connu qu'un rouge turc véritable prend, pour être teint d'une manière parfaite, beaucoup moins d'alizarine qu'un rouge sans huile. Ce fait s'explique également très bien si l'on considère que, dans ce dernier cas, toute la fibre est remplie d'hydrate d'alumine qui doit être saturé, tandis que, dans le rouge turc ancien, seul l'hydrate d'alumine en solution dans le mordant gras (celui-ci formant seulement 10 % du poids total) doit être saturé, la fibre même n'en contenant pas.

On comprend facilement que le rouge turc se prête admirablement à la cuve décolorante, parce que la fibre, dans ce cas, n'est pas remplie de laque.

Voilà la question du prix N° 1 des Arts chimiques définitivement résolue.

Le procédé rouge turc, nouvelle méthode avec huiles solubles, pourra être expliqué d'une manière analogue, de sorte que le prix N° 3 pourra être dorénavant supprimé.

RAPPORT SUR LE TRAVAIL PRÉCÉDENT

Par M. F.-H. DE NIEDERHÆUSERN.

Vous m'avez fait l'honneur de me confier l'examen d'un travail sur le rouge turc ancien procédé, dont l'auteur, M. Félix Driessen, demande à concourir pour l'ancien prix N° 1 :

« Médaille d'argent pour la théorie de la fabrication du rouge d'Andrinople par l'ancien procédé.

« L'auteur devra indiquer la modification que subit l'huile en passant à l'état mordant organique et donner, par conséquent, l'analyse comparative de l'huile qui a servi à l'huilage et de la même huile extraite du tissu après les opérations de l'huilage. »

Le travail de M. Driessen se divise en deux parties distinctes : l'une traite de la préparation et des propriétés du mordant gras, puis du mordançage en alumine, et se termine par l'énoncé d'une théorie de la fabrication du rouge turc ancien procédé; l'autre partie, qui est intercalée dans la première, a trait à la découverte faite par l'auteur que différents produits d'origine végétale, employés aux Indes pour le mordançage, contiennent de fortes quantités d'alumine.

M. Driessen a trouvé que le mordant gras obtenu par l'ancien procédé d'huilage possède, comme l'oxycellulose, la propriété d'attirer certains oxydes métalliques et les colorants basiques de leurs solutions et qu'en outre, comme c'est le cas pour la laine et la soie, il attire des amines.

Ces découvertes lui ont permis d'étudier certaines propriétés de ce mordant et la manière dont il est fixé sur la fibre, de prouver ensuite, par une expérience de longue haleine, que les alcalis employés pour l'huilage ne sont pas nécessaires à sa formation, et, enfin, d'établir une théorie de la fabrication du rouge d'Andrinople, qui se résume ainsi :

Sous l'influence des agents atmosphériques, mais sans l'intervention des alcalis employés dans le procédé, l'huile déposée sur la fibre se transforme en un mordant gras qui y adhère très fortement sans cependant la pénétrer. Il se forme aussi une petite quantité d'oxycellulose. Ce mordant gras possède à un haut degré la propriété d'attirer l'alumine de ses solutions et de la fixer, non pas en se combinant chimiquement avec elle, mais en la dissolvant en quelque sorte, en la retenant à l'état d'hydrate d'alumine.

La fibre elle-même ne contient pas d'alumine, cet oxyde restant dissous dans le mordant gras.

L'auteur appuie cette hypothèse sur une expérience qui consiste à soumettre à l'action de l'acide acétique glacial des échantillons de tissus sur lesquels l'alumine a été fixée de diverses manières.

Cette expérience ne me paraît pas concluante, car l'acide acétique glacial est un réactif assez énergique pour décomposer une combinaison chimique qui aurait pu se former entre le mordant gras et l'alumine, et, de plus, il dissout l'un et l'autre des deux corps en question.

Pour prouver que l'alumine est simplement dissoute dans le mordant gras, il me semble nécessaire d'employer des dissolvants chimiquement inactifs dans les conditions données.

Si nous n'en connaissons pas pour l'alumine, il y en a, par contre, plusieurs pour le mordant gras : l'alcool, l'éther, la benzine. J'ai choisi l'alcool comme étant le plus approprié aux circonstances.

Après avoir laissé séjourner pendant 40 heures, dans une solution d'alun, un échantillon du coton huilé aux Indes, fourni par M. Driessen, je je l'ai lavé, partagé en deux et plongé une des moitiés dans de l'alcool pendant un temps suffisamment long, soit 120 heures, et en changeant l'alcool plusieurs fois. Les deux moitiés réunies ont été ensuite mises ensemble dans un bain d'α-naphtylamine préparé d'après Pokorný, puis dans une solution de nitrite de soude additionnée d'acide sulfurique. La moitié qui n'avait pas séjourné dans l'alcool a pris la coloration brun foncé, qui caractérise la présence d'une forte quantité de mordant gras; l'autre moitié a gardé une teinte très claire, indiquant que la plus grande partie de ce mordant avait été dissoute par l'alcool.

Comme, d'après des essais comparatifs, dont les échantillons accompagnent ce rapport, la petite quantité de mordant gras que l'alcool n'a pas dissoute ne pouvait pas fixer la quantité d'alumine qui se trouve sur le tissu, cette alumine a dû être attirée par le corps gras que l'alcool a enlevé. Il n'y avait donc pas combinaison chimique entre ces deux corps et l'hypothèse de de M. Driessen se trouve confirmée.

L'auteur a également constaté que le coton huilé suivant le procédé Steiner possède les mêmes qualités que le coton huilé aux Indes et ailleurs selon l'ancienne méthode; pour terminer, il émet l'opinion que le procédé de mordançage rapide, aux huiles solubles, pourrait être expliqué de la même manière que l'ancien.

Je dois encore mentionner spécialement l'étude, aussi intéressante au point de vue historique qu'au point de vue technique, que M. Driessen a intercalée dans son travail; elle concerne quatre produits d'origine végétale employés aux Indes pour le mordançage, dans lesquels il a constaté la présence de fortes quantités d'alumine à l'état soluble, soit sous forme

de sulfate, soit combinée à un acide organique. Cette découverte donne la clef du procédé mystérieux de teinture en rouge dit *sans alumine*.

J'ai répété les expériences les plus importantes faites par l'auteur, mes essais confirment les résultats qu'il a obtenus et les faits qu'il avance.

L'affinité du mordant gras pour l'alumine est si grande que l'on peut encore découvrir 1/10 de milligramme d'alumine dissoute sous forme d'alun dans 1/4 de litre d'eau, en y laissant plonger, pendant un certain temps, un centimètre carré de tissu huilé. Si, après avoir retiré ce tissu, on le lave et le chauffe ensuite dans un tube à essais avec un peu d'alizarine et d'eau distillée, il prend une teinte rose passablement foncée et résistant au savon, ce qui n'est pas le cas pour du même tissu n'ayant pas séjourné dans le bain d'alun. Avec 1/2 milligramme d'alumine dissoute dans 1/2 litre d'eau, on obtient, dans les mêmes conditions, un rouge vif.

Le tissu huilé aux Indes est fortement chargé de mordant gras; il attire une quantité d'alumine suffisante pour que l'on obtienne, sans autre opération que le séjour dans une solution d'alun, un rouge vif et nourri par teinture dans un bain d'alizarine.

On peut aussi teindre directement, sans autre opération, le tissu huilé en ajoutant au bain d'alizarine l'une des quatre drogues végétales aluminifères dont parle M. Driessen. Il suffit de teindre avec quelque précaution en maintenant à froid pendant un certain temps, pour permettre au sel d'alumine contenu dans la drogue de se dissoudre en partie. Aux basses températures, l'affinité entre le mordant gras et l'alumine est plus forte qu'entre cet oxyde et l'alizarine, et, dans le cas qui nous occupe, la laque d'alizarine ne se forme guère que vers 85 à 90° C.

Il n'est, d'habitude, pas nécessaire d'ajouter de la chaux; car la minime quantité indispensable à la formation d'un beau rouge se trouve, le plus souvent, dans l'eau employée. Les drogues végétales en contiennent aussi une certaine quantité.

Les bains préparés avec le djirak de Batavia, qui contient du sulfate d'alumine, sont franchement acides et conservent cette réaction jusqu'à la fin de l'opération de teinture; ceux préparés avec les trois autres produits sont neutres et me paraissent donner de meilleurs résultats.

Il serait intéressant de connaître la teneur moyenne en alumine de ces différentes drogues.

Le pli cacheté n° 700, du 31 août 1892, contient l'exposé d'une théorie d'une grande hardiesse sur le rôle de l'huile dans la préparation pour rouge turc ancien procédé, théorie que l'auteur reconnaît erronée dans la suite.

Il supposait que l'huile n'agit que comme transmetteur d'oxygène : elle s'oxyde à l'air, passe cet oxygène au coton qui se transforme en oxycellulose, laquelle attire l'alumine. Puis, son rôle terminé, l'huile est éliminée par les opérations subséquentes.

Par le pli cacheté n° 1276, du 27 juillet 1901, M. Driessen prend date pour la découverte de l'alumine dans le djirak, une écorce employée aux Indes pour la teinture en rouge. Il suppose aussi la présence de cet oxyde dans les feuilles de casha, dont on se sert également dans ces pays dans le même but.

Il est regrettable que M. Driessen ne nous ait pas donné une analyse du mordant gras qu'il a isolé. Si, comme il nous le fait remarquer, cette analyse n'est d'aucune valeur pour la pratique, elle n'en a pas moins un intérêt théorique, et c'est justement de la théorie qu'il s'agit. Aussi cette analyse est-elle expressément requise pour l'obtention de l'ancien prix n° 1.

Cependant, le travail qui nous occupe renferme des faits nouveaux et beaucoup de données très intéressantes ; il expose, sur l'ancien procédé de teinture pour rouge d'Andrinople, une théorie tout à fait satisfaisante et basée sur des expériences nouvelles et ingénieuses. A mon avis, il mérite une récompense et je vous prie, Messieurs, de bien vouloir proposer l'insertion de cette étude, *in extenso*, dans le *Bulletin de la Société industrielle* (1).

Je joins au présent rapport 19 feuilles d'échantillons (2) provenant de mes essais corroborant ceux de M. Driessen. Sur les feuilles 11 à 19 se trouvent les échantillons des essais de solubilité du mordant gras, de fixation de l'alumine et de l'oxyde de chrome par ce mordant, de teinture avec les produits végétaux envoyés par M. Driessen, etc., qu'il n'avait pas joints à son travail.

NOTICE SUR DES ESSAIS FAITS SUR LE ROUGE TURC

Par M. F.-H. DE NIEDERHÆUSERN.

Dans son intéressante étude sur le rouge turc ancien procédé, M. Driessen suppose que le mordant gras déposé sur la fibre par l'huilage aux huiles solubles doit se comporter de la même manière que celui que l'on obtient par l'ancienne méthode.

J'ai profité des essais que j'avais à faire pour l'examen de cette étude pour soumettre aux mêmes expériences des tissus préparés au sulforicinate de soude et d'autres imprégnés d'acide ricinique et d'acide isoricinique purs. Je dois

(1) Conformément aux conclusions du rapporteur et sur la demande du comité de chimie, la Société industrielle, dans sa séance du 30 mai 1902, a voté à M. Félix Driessen une médaille d'honneur, hors concours, et l'insertion au *Bulletin* de l'étude de M. Driessen suivie du rapport de M. de Niederhæusern.

(2) Ces échantillons sont déposés aux Archives.

ces deux derniers produits à l'amabilité de M. Paul Juillard, de Lyon, que vous connaissez par le remarquable travail sur les huiles pour rouge, qui lui a valu une médaille d'argent de votre Société.

Il résulte des essais que j'ai faits et dont les échantillons accompagnent cette notice (1), que les trois corps gras ci-dessus mentionnés possèdent, à divers degrés, les mêmes propriétés que les mordants obtenus par l'ancien procédé, soit avec l'huile de ricin, soit avec l'huile d'arachides ou l'huile d'olive tournante, et il est probable qu'il en est de même pour toutes les autres substances similaires.

Cependant, pour obtenir du rouge turc, il est nécessaire que les mordants gras soient déposés sur la fibre dans un état spécial, ce qui s'obtient lentement avec les anciens procédés par l'action de la chaleur et des agents atmosphériques sur les huiles, rapidement avec les nouvelles méthodes par la décomposition des huiles solubles sur la fibre.

En effet, du coton imprégné d'une forte quantité de mordant gras obtenu par l'extraction, au moyen de l'acide acétique glacial, de tissu huilé pour rouge par le procédé Steiner ne possède pas les qualités de ce tissu. Il fixe l'alumine en proportion beaucoup moindre et pas dans l'état nécessaire à la formation d'une belle laque d'alizarine.

Il en est de même du coton imprégné de solutions d'acide ricinique et d'acide isoricinique dans l'alcool.

Par contre, si l'on opère avec des solutions de sulforicinate de soude suffisamment concentrées, on obtient, par la décomposition de ce produit, un mordant gras possédant les mêmes qualités que celui produit par les anciens procédés. Du tissu ainsi préparé, plongé dans une solution d'alun, puis lavé et teint en alizarine, sans autre préparation, donne aussi directement un rouge turc.

Le mordant provenant de la décomposition rapide du sulforicinate n'est pas lié aussi intimement à la fibre que celui obtenu par les anciens procédés; il se laisse facilement extraire par l'alcool.

Comme, dans la teinture en rouge rapide, la quantité de mordant gras déposée sur la fibre est beaucoup trop faible pour attirer l'alumine nécessaire, on est obligé de la fixer au moyen de la craie ou d'autres substances. Mais alors, comme l'a fait remarquer M. Driessen, elle n'est pas fixée sous la même forme et on est obligé de recourir, après la teinture, à une série d'opérations pour arriver au vrai rouge d'Andrinople.

Dans ce cas, le rôle du mordant gras paraît être tout d'abord d'attirer une certaine quantité d'alumine et de former autour de la fibre une couche protectrice qui empêche le mordant d'alumine d'y pénétrer.

Le mode de fixation de ce mordant gras sur le coton est un des facteurs les plus importants de la bonne réussite d'une teinture en rouge d'Andrinople, sous les deux rapports de la beauté et de la solidité.

NOUVELLES COULEURS

Benzo rouge solide L (*Bayer*).

(*Échantillon n° 69*).

Le benzo rouge solide L est un colorant substantif pour coton, jouissant d'une bonne solidité à la lumière. Le séjour en magasin ne l'altère pas non plus, et il résiste à la chaleur et aux alcalis. Quant aux acides, seuls les acides organiques (acétique, etc.) ne l'altèrent pas.

La teinture s'effectue avec addition au bain de 10 à 40 % sulfate de soude, 5 à 20 % sel marin, et 3 à 6 % carbonate de soude, selon la nuance. La solubilité du colorant est faible.

Sur coton mercerisé, pour les nuances claires, on teint à froid, avec 10 % de savon ; pour les nuances moyennes on ajoute 10 % sulfate de soude et on chauffe à 60° C. Les nuances foncées exigent 100° C. et les quantités de sels indiquées ci-dessus. Les nuances obtenues sont plus bleuâtres que la benzo purpurine 4B.

En impression, le benzo rouge solide L fournit, par foulardage, des roses solides à la lumière; ils sont plus jaunâtres que ceux de la géranine.

Le benzo rouge solide peut aussi s'employer pour la teinture de la mi-soie et de la mi-laine. Les impressions sur soie et mi-soie tiennent à l'eau.

Benzo rouge solide BL (*Bayer*).

(*Échantillon n° 70*).

C'est une marque jaunâtre ayant toutes les propriétés du colorant ci-dessus et s'employant dans les mêmes conditions.

Sa résistance aux acides est plutôt supérieure. En impression directe il faut avoir recours au sulfocyanure d'étain, puis à la poudre de zinc pour ronger la nuance. A noter également que dans la teinture des articles mixtes, la soie et la la laine se teignent en nuance plus jaune que le coton.

(1) Ces échantillons sont déposés aux Archives.

Bleu pour laine brillant B extra.
Bleu pour laine SR extra (*Bayer*).

(*Échantillons nos 71 et 72*).

Ces deux colorants font suite aux Bleus pour laine de la même maison et notamment aux *Bleus pour laine N extra et R extra*, dont ils ont les qualités tinctoriales. La solidité au frottement est bonne; mais il convient pour l'obtenir à son maximum de faire bouillir longtemps, la couleur étant peu soluble au-dessous de 100° C.

La teinture s'effectue sur bain de sulfate de soude (10 %) et d'acide sulfurique (3 %) pendant 1 heure 1/2. Pour augmenter la pureté des nuances on peut ajouter, en cours de teinture, encore 2 % d'acide sulfurique, de même que l'on peut chromater après teinture.

Les nuances des Bleus pour laine brillant B extra sont particulièrement vives; celles du Bleu pour laine S R extra conviennent pour les tons marine foncés, à cause de leur bon marché.

Brun anthracène au chrome pour laine.
Brun anthracène au chrome D (*Casella.*)

(*Échantillons nos 73 et 74*).

Ces colorants complètent la série des couleurs anthracène acides dont ils possèdent les bonnes qualités.

Leur teinture s'effectue dans des récipients en bois ou en cuivre, mais pas en fer. On monte le bain avec du sulfate de soude (10 %) et de l'acide sulfurique (3 à 4 %) que l'on remplace, si l'on veut, par 7 % bisulfate de soude. En substituant l'acide acétique à l'acide sulfurique on a bien des nuances plus nourries, mais elles sont un peu moins solides. Dans le bain même, on ajoute, après avoir fait bouillir une bonne heure, de 1,5 à 3 % de bichromate selon l'intensité de la nuance et on fait encore bouillir 3/4 à 1 heure. Nos échantillons ont été teints avec 4 % de colorant et chromés.

Ce traitement et la teinture sur bain très acide, avec 3 % de bichromate, donnent une bonne solidité au lavage et au foulon.

Les deux colorants conviennent bien pour nuancer toutes les autres couleurs d'anthracène.

Oxydiaminogènes OB et OT (*Casella*).

(*Échantillons nos 75 et 76*).

En nuances directes (échantillon n° 75) ces colorants n'ont pas d'intérêt; mais, diazotés et développés en diamine seule ou mélangée avec de la résorcine ou du β-naphtol, ils fournissent des noirs bleus ou des noirs jais.

Pour l'application, il suffit de se rapporter aux procédés habituellement employés pour le diaminogène-β.

L'échantillon n° 75 a été teint avec 5 % d'oxydiaminogène DB sur bain renfermant 20 % sulfate de soude et 2 % carbonate de soude. L'échantillon n° 76 a été teint dans les mêmes conditions et, après teinture, il a été diazoté et développé en diamine.

Jaune pyramine B (*Badische*).

Nouvelle marque bon marché unissant bien, ayant une assez bonne résistance au chlore et insensible aux eaux calcaires ainsi qu'à un excès des produits employés en teinture,

La solidité à la lumière est suffisante, celle au lavage est moyenne.

La poudre de zinc et les rongeants oxydants fournissent des blancs jaunâtres, le sel d'étain est sans action.

Rouge a la chloranisidine PC (*Badische*).

Les rouges obtenus avec cette base sont sensiblement plus jaunes que ceux fournis par la *p.*-nitraniline. Le didiazoïque de la chloranisidine est beaucoup plus stable et une très basse température n'est pas nécessaire pour sa préparation. Sa solubilité n'est pas très grande; aussi ses solutions renferment-elles des flocons qui n'ont d'ailleurs aucun inconvénient, mais il ne faut pas filtrer.

Les rouges à la chloranisidine, outre leur ton plus jaunâtre, résistent moins bien au vaporisage que ceux de *p.*-nitraniline, mais ils sont plus vifs.

REVUE DES JOURNAUX

NOIR AU CAMPÊCHE (Note sur le) imprimé sur naphtolate de soude, par le Dr **JOSEPH LANGER** (*Bull. Soc. Mulhouse*, 1902, p. 156).

Les noirs au campêche, ordinairement employés sur naphtolate (noirs réduits avec un excès de bisulfite et d'acide acétique), ne sont pas assez nourris parce que le passage au Mather et Platt ne suffit pas pour le développement complet du noir.

On obtient des résultats bien supérieurs en employant un noir au campêche assez concentré, d'après la formule ordinaire, seulement en remplaçant l'acétate de chrome par le *nitroacétate de chrome*.

Ce noir est développé par un passage au Mather et Platt à 122° C., de 2 à 3 minutes, suivi d'un passage en chrome (10 gr. bichromate de potasse par litre d'eau à 60°).

Voici la formule que j'emploie ici depuis quatre années avec succès :

Noir sur naphtolate.

30 kil. couleur-mère pour noir sur naphtol.
10 — nitro-acétate de chrome à 30° B.

Couleur-mère pour noir sur naphtolate.

8000 gr. amidon blanc.
7000 — farine.
4000 — dextrine.
34000 — eau.
6000 — eau d'adragante 1/10.
36000 — extrait de campêche à 30° B.
6750 — extrait de quercitron à 30° B.
27000 — acide acétique à 6° B.
3500 — huile d'olive; cuire et ajouter à chaud.
6750 — chlorate de potasse.

Nitroacétate de chrome à 30° B.

On dissout :

24000 gr. bichromate de potasse dans
32000 — eau bouillante, puis on y ajoute
27520 — acide nitrique à 35° B., puis on ajoute peu à peu, en petites portions, en bien remuant toujours, un mélange de
39600 — acide acétique à 6° B. avec
7600 — glycérine blanche à 28° B.

On utilise ce noir soit pour l'impression à côté du rouge paranitraniline ou d'autres couleurs azoïques, soit pour les genres réserve.

Dans le premier cas, on imprime sur naphtolate du noir et de la paranitraniline, on passe 2 ou 3 minutes au Mather et Platt, puis en bichromate de potasse, on lave à l'eau froide et on savonne en boyaux pendant 20 minutes, à 30°.

Dans le second cas, on imprime le noir à côté du blanc au sulfite de potasse, on sèche et on surmate au rouleau mille-points avec le rouge paranitraniline. Puis passage au Mather et Platt, etc., etc., comme dit plus haut.

MATIÈRES COLORANTES SUR LAINE (Fixation de quelques), par M. **HORACE KŒCHLIN** (*Bull. Soc. Mulhouse*, 1902, p. 187).

Pour former le noir d'aniline sur laine, je foularde la laine chlorée en sulfate d'aniline et sèche, puis j'imprime un mélange de bichromate de potasse et nitrate de fer.

M. Jeannol obtenait un noir d'aniline inverdissable *sur coton* en préparant le tissu en bichromate de potasse et en imprimant sur sel d'aniline.

Le bleu est de l'indophénol formé sur tissu.

La laine chlorée est foulardée en chlorhydrate d'aminodiméthylaniline et α-naphtol; on imprime du bichromate de potasse, sèche, lave, etc.

Le brun se fait au moyen de la paraphénylènediamine.

On foularde la laine chlorée en chlorhydrate de paraphénylènediamine neutralisé et on imprime du chromate de potasse.

Pour le gris, on prépare le tissu en acide gallique, ou en tannin, ou en cachou et on imprime du pyrolignite de fer.

En préparant le tissu en alizarate de soude ou en nitroalizarate de soude et en imprimant soit un sel d'alumine, soit un sel de chaux, puis vaporisant 2 minutes dans le Mather et Platt, on obtient des rouges et des cuivres.

Pour le noir, le bleu, le brun, le gris on se sert de la même réserve, c'est-à-dire de sel d'étain. Il en faut de 500 à 1500 gr. par litre, suivant le dessin.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Soc. Mulhouse*, 1902, p. 188).

Vous m'avez chargé de l'examen d'un pli cacheté déposé par M. Horace Kœchlin le 10 septembre 1890, concernant la fixation de quelques matières colorantes sur laine, savoir : noir d'aniline, bleu d'indophénol, brun de paraphénylènediamine, gris au tannate de fer et alizarine, et nitroalizarine sur mordants de chrome et alumine.

La formation du noir d'aniline sur laine a été expérimentée en grand dans la fabrique Kœchlin, Baumgartner et Cie, en 1892 : les résultats n'ont pas été très satisfaisants, les blancs obtenus par ce procédé étant médiocres. Ce même défaut est à déplorer pour les autres nuances.

Les échantillons ci-joints (1) ont été fabriqués comme suit :

Bain de mordançage.

Pour le noir :

Eau bouillante	1 lit.
Huile d'aniline	125 gr.
Acide sulfurique 65° B	150 —

Pour le bleu :

Chlorhydrate de paraaminodiméthylaniline par litre et la quantité correspondante d'α-naphtolate de sodium	50 gr.

Pour le brun :

Chlorhydrate de paraphénylène diamine par litre	50 gr.

Pour le gris :

Tannin par litre	2 gr.

L'impression de la réserve a été faite avec la couleur suivante :

Épaississant à la dextrine	1 lit.
Sel d'étain	1200 gr.
Kaolin	200 gr.
Glycérine	1/4 lit.

Les différentes nuances ont été développées à l'aide des couleurs ci-après :

Pour le noir :

Bichromate de potassium	400 gr.
Eau	1/2 lit.
Adragante 60/1 litre	1 lit. 1/2
Nitrate de fer 15° B.	1/4 lit.

Pour le brun et le bleu :

Bichromate de potassium	50 gr.
Adragante 60 1 litre	1/2 lit.
Eau	1/2 lit.

Pour le gris :

Pyrolignite de fer 10° B.	1 lit.
Eau	1/2 lit.
British Gum 700/1 litre	3/2 lit.

(1) Ces échantillons sont déposés aux Archives.

Après séchage, ces différents échantillons ont été lavés, savonnés et séchés. Le bleu a été, avant lavage, passé en H^2SO^4 une minute à froid. On obtient des rouges, des orangés et des cuivres en mordançant en alizarate et nitroalizarate de sodium (25 gr. par litre) et en plaquant de l'acétate d'alumine et de chrome. Le même résultat peut être obtenu par plaquage direct d'une couleur contenant l'alizarine et le mordant.

N'ayant relevé aucune antériorité pour ce mode de fabrication, je vous propose de publier au *Bulletin* le pli cacheté en question, suivi du présent rapport.

MOUILLAGE DU COTON (Note sur le), par **ED. JUSTIN-MUELLER** (*Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1902).

Le Comité de chimie m'ayant, à la suite d'une petite communication, prié de faire un rapport sur ce sujet, je tiens avant tout à faire ressortir que les observations desquelles il sera question plus loin ne sont pas nouvelles, mais nous croyons qu'elles ne sont pas connues d'une façon générale.

Pour mouiller le coton, c'est-à-dire pour le rendre apte à se teindre, on lui fait, dans la plupart des cas, subir une opération appelée *dégommage*, et quand on veut le mouiller rapidement on ajoute généralement à un bain chaud ou bouillant du sulforicinate de soude ou d'ammoniaque.

Le coton écru se mouille très difficilement à l'eau, même bouillante; pour le mouiller rapidement, instantanément, on a recours au sulforicinate qui a la propriété de faciliter le mouillage; les savons possèdent aussi cette particularité et même à un degré plus prononcé. Pour bien nous rendre compte de la valeur d'un savon à cet effet, nous avons fait des essais comparatifs dont les résultats sont les suivants:

Avec de l'eau fortement calcaire, titrant environ 30° à 33° hydrotimétriques, additionnée d'un gramme de carbonate de soude calciné par litre, ont donné:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Un savon à l'huile de palme contenant 65 p. 100 de corps gras, le meilleur résultat. Mouillage parfait.	Un savon à l'huile d'olive (pulpe) contenant environ 65 p. 100 de corps gras, un résultat légèrement inférieur à **1**.	Un savon d'oléine contenant 65 p. 100 de corps gras, un résultat à peu près égal à **2**, mais plutôt moins bon.	Du sulforicinate à 45 p. 100 de corps gras, un résultat légèrement moins bon que **3**.	Un mélange de sulforicinate et de savon de pulpe, un résultat un peu inférieur à **4**.	Un savon industriel bon marché contenant environ 40 p. 100 de corps gras, un résultat moins bon que **5**.	Eau additionnée de 1 gr. carbonate de soude calciné par litre, un mouillage absolument imparfait.

Avec de l'eau de condensation, sans addition de soude, ont donné:

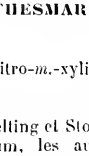
1.	2.	3.	4.	5.	6.
Savon à l'huile d'olive (pulpe), le meilleur résultat. Mouillage parfait.	Savon d'oléine.	Savon d'huile de palme.	Mélange de sulforicinate et de savon de pulpe, légèrement inférieur à **3**.	Sulforicinate inférieur à **4**.	Eau de condensation. Mouillage absolument imparfait.
	A peu près égal à **1**, mais légèrement inférieur.				

Dans les deux cas, les mêmes savons et le même sulforicinate ont servi. Les proportions de savon et de sulforicinate ont été prises de façon à avoir dans chaque cas la même quantité de corps gras. Tous les essais ont été faits à la même température, environ 90° C. Pour que le degré de mouillage fût bien perceptible chaque bain a été additionné d'une quantité égale d'un colorant diamine. Pour ce qui concerne l'effet d'un savon il n'est pas exclu que l'alcalinité plus ou moins prononcée peut avoir une petite influence, de même que la saponification plus ou moins bien faite et les corps étrangers qui peuvent se trouver dans un savon de qualité inférieure. Comme conclusion, un savon pur de bonne fabrication provoque le mouillage du coton plus facilement que le sulforicinate, la différence de mouillage des trois savons purs essayés est petite et devient conforme en prolongeant l'opération.

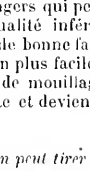
Les applications industrielles qu'on peut tirer de ces observations sont multiples; ces dernières nous ont, en effet, en les appliquant pratiquement, déjà rendu de grands services.

DÉRIVÉS NITRÉS ET AMINÉS DES XYLÈNES (Contribution à l'étude des), par **E. NOELTING** et **G. THESMAR** (*Ber.*, **35**, 628).

En réduisant la dinitro-*m.*-xylidine



obtenue en 1891 par Noelting et Stoecklin au moyen de sulfure d'ammonium, les auteurs obtinrent une nitroxylylène-diamine correspondant à la formule



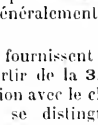
, sous forme d'un corps cristallisé en longues et fines aiguilles orangées, fusibles à 151-152°, facilement solubles dans l'alcool et peu dans l'eau.

Par nitration du **4**-nitro-**1.2**-xylène, laquelle se fait avec un rendement théorique, prennent naissance : 1° le **4.5**-dinitro-**1.2**-xylène, cristallisé en aiguilles blanches et fines, fusibles à 115-116°, qui,

par réduction, se laisse transformer en **5**-nitro-**4**-amine-**1.2**-xylène, ou si celle-ci est complète, en un corps ayant les propriétés d'une orthodiamine ; 2° le **4.6**-dinitro-**1.2**-xylène (sans doute identique avec le corps obtenu par Drossbach) ; aiguilles blanches plus courtes que celles de l'isomère précédent, et fusibles à 75-76°. Il fournit, par réduction partielle, le **6**-nitro-**4**-amino-**1.2**-xylène et par réduction totale l'*o.*-xylylène-*m.*-diamine.

Par nitration du **3**-nitro-**1.2**-xylène prend naissance un produit de réaction complexe, dont le point de fusion, même après l'avoir soumis à une purification par la vapeur d'eau, ne dépasse guère 0°. — Contrairement aux conclusions de Drossbach, MM. Noelting et Thesmar trouvèrent que l'*o.*-xylène n'est pas susceptible de fournir de dérivés trinitrés.

Les auteurs passent ensuite à la description des procédés de préparation, et à celle des propriétés des **1.1**-xylylène-diamines isomères, qu'ils trouvèrent, contrairement à ce qu'il est généralement dit dans la littérature, et sans exception, très stables.

Les *o.*-xylylènediamines réagissent avec grande facilité en solution acétique, sur la phénanthrènequinone, pour donner des xylophénanthrazines. Elles sont même capables de donner naissance à une xyloquinonedichlordiimine :  , fait unique jusqu'ici dans la série benzénique. La **1.2**-xyloquinone-**4.5**-dichlordiimine est susceptible de se condenser en colorants avec les bases aromatiques, et fournit, avec l'aniline, un colorant rouge semblable à l'*o.*-xylosafranine quoique non identique ; avec la diméthylaniline il y a formation d'un violet, tirant sur tannin en violet bleu vif.

Les auteurs obtinrent, à partir des *m.*-xylylène-diamines des chrysoïdines généralement sans vertus colorantes spéciales.

Les xylylène-*m.*-diamines fournissent des currhodines : celle obtenue à partir de la **3.6**-diamino-**1.2**-xylidine, par condensation avec le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, se distingue par ses nuances claires. Elle donne sur tannin et sur soie des tons carmin vifs ; — celle obtenue à partir de la **2.4**-diamino-**1.3**-xylidine teint le coton tanné et la soie en rouge violet vif ; — celle obtenue à partir de la **2.6**-diamino-**1.4**-xylidine donne des tons violets intenses.

Les xylylène-*p.*-diamines sont susceptibles de fournir des xylosafranines : le dérivé ortho donne un rouge écarlate à reflet sensiblement plus jaunâtre que la phénosafranine. Les dérivés méta et para donnent des nuances semblables mais plus foncées. Leur reflet est moins bleu que ne l'est celui des safranines, mais leur éclat est bien supérieur à celui des aposafranines.

Les xylylène-*p.*-diamines sont capables de donner des indophénols auxquels appartiennent les propriétés caractéristiques de cette classe de colorants.

M.-A. D.

INDOXYLE CRISTALLISÉ (L'), par **D. VORLÄNDER** et **B. DRESCHER** (*Ber.*, **35**, 1701).

Les auteurs ont obtenu l'indoxyle sous forme de beaux cristaux jaunes, fusibles à 85°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial, le benzène et particulièrement dans l'acétone, mais peu solubles dans l'éther de pétrole. La fluorescence verte de la solution aqueuse disparaît sous l'action d'un excès de potasse ou d'acide chlorhydrique, mais persiste sous l'action d'une solution de carbonate de soude. L'indoxyle n'est guère distillable dans le vide ; ses vapeurs possèdent une odeur fécale.

L'analyse de cette substance correspond aux résultats d'analyse de ses dérivés. La détermination du poids moléculaire démontre, pour l'indoxyle, la formule monomoléculaire :

Trouvé : 143, 141. — Calculé : 133 (C^8H^7NO).

La préparation de l'indoxyle cristallisé est si facile à conduire, qu'on peut l'exécuter comme expérience de démonstration : on décompose l'acide indoxylique par l'eau chaude sous une atmosphère de gaz d'éclairage ; on sépare, des résines non dissoutes, par filtration et on refroidit en plongeant le récipient dans l'eau froide.

M.-A. D.

TEINTURE (Sur la théorie de la), par **EDMOND KNECHT** (*Ber.*, **35**, 1022).

La théorie exposée par l'auteur, il y a quelques années, consiste à admettre la formation d'une combinaison du colorant avec la fibre. Ce composé serait contenu dans celle-ci à l'état de solution solide. C'est cette théorie que l'auteur croit pouvoir confirmer aujourd'hui. En effet, les acides lanugique et séricique donnent, avec les colorants pour fibres animales, des précipités, soit laques, insolubles. Or, ces laques sont solubles dans l'alcool, et en sont reprécipitées par l'eau. Si l'extrait alcoolique ne contenait qu'une base rosanilique un peu colorée, ou un chlorhydrate fortement basique, comme on peut l'admettre, l'essai suivant convaincrait du contraire : un écheveau de soie teint au Bleu de Nuit (B.A.S.F.) est traité par l'alcool jusqu'à décoloration. La solution alcoolique est concentrée, puis lentement versée dans une solution chaude d'hydrate de baryte. La solution est séparée de la base par filtration, traitée par l'acide carbonique, chauffée à l'ébullition, filtrée et concentrée au bain-marie ; y ajoutant alors une solution de Bleu de Nuit ou de Fuchsine, on obtient encore un précipité fortement coloré, soluble dans l'alcool.

La soie se comporte de même, toutefois elle ne précipite pas les colorants acides de leur solution. Par longue ébullition de la laine dans l'eau, on obtient un extrait qui fournit des laques avec les colorants basiques. D'autre part, l'auteur a préparé, à partir de la soie, un corps qui précipite les colorants acides et pas les colorants neutres.

L'auteur signale que le somatose et l'albumine à la pepsine précipitent aussi les colorants de leurs solutions aqueuses.

On peut trouver une explication de ce que le bain ne s'épuise parfois pas complètement, dans le fait que les laques ne sont pas absolument insolubles dans l'eau.

M.-A. D.

LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

LOI PORTANT MODIFICATION DE DIVERS ARTICLES DE LA LOI DU 5 JUILLET 1844 SUR LES BREVETS D'INVENTION

Le Sénat et la Chambre des Députés ont adopté,

Le Président de la République promulgue la loi dont la teneur suit :

Art. 1er. — Les articles 11, 24 et 32 de la loi du 5 juillet 1844, ce dernier déjà modifié par la loi du 31 mai 1856, sont modifiés et complétés comme il suit :

Art. 11. — Les brevets dont la demande aura été régulièrement formée seront délivrés sans examen préalable, aux risques et périls des demandeurs, et sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de la fidélité ou de l'exactitude de la description.

Un arrêté du ministre, constatant la régularité de la demande, sera délivré au demandeur et constituera le brevet d'invention.

A cet arrêté sera joint un exemplaire imprimé de la description et des dessins mentionnés dans l'article 24, après que la conformité avec l'expédition originale en aura été reconnue et établie au besoin.

La première expédition des brevets sera délivrée sans frais.

Toute expédition ultérieure, demandée par le breveté ou ses ayants cause, donnera lieu au payement d'une taxe de 25 francs.

Les frais de dessin, s'il y a lieu, demeureront à la charge de l'impétrant.

La délivrance n'aura lieu qu'un jour après le jour du dépôt de la demande, si ladite demande renferme une réquisition expresse à cet effet.

Le bénéfice de la disposition qui précède ne pourra être réclamé par ceux qui auraient déjà profité des délais de priorité accordés par des traités de réciprocité, notamment par l'article 4 de la convention internationale pour la protection de la propriété industrielle du 20 mars 1883.

Art. 24. — Les descriptions et dessins de tous les brevets d'invention et certificats d'addition seront publiés *in extenso*, par fascicules séparés, dans leur ordre d'enregistrement.

Cette publication, relativement aux descriptions et dessins des brevets pour la délivrance desquels aura été requis le délai d'un an prévu par l'article 11, n'aura lieu qu'après l'expiration de ce délai.

Il sera, en outre, publié un catalogue des brevets d'invention délivrés.

Un arrêté du ministre du commerce et de l'industrie déterminera : 1° les conditions de forme, dimensions et rédaction que devront présenter les descriptions et dessins ainsi que les prix de vente des fascicules imprimés et les conditions de publication du catalogue ; 2° les conditions à remplir par ceux qui, ayant déposé une demande de brevet en France et désirant déposer à l'étranger des demandes analogues avant la délivrance du brevet français, voudront obtenir une copie officielle des documents afférents à leur demande en France. Toute expédition de cette nature donnera lieu au payement d'une taxe de 25 francs ; les frais de dessin, s'il y a lieu, seront à la charge de l'impétrant.

Art. 32. — Sera déchu de tous ses droits :

1° Le breveté qui n'aura pas acquitté son annuité avant le commencement de chacune des années de la durée de son brevet.

L'intéressé aura toutefois un délai de trois mois au plus pour effectuer valablement le payement de son annuité ; mais il devra verser, en outre, une taxe supplémentaire de 5 francs, s'il effectue le payement dans le premier mois ; de 10 francs, s'il effectue le payement dans le second mois, et de 15 francs, s'il effectue le payement dans le troisième mois.

Cette taxe supplémentaire devra être acquittée en même temps que l'annuité en retard ;

2° Le breveté qui n'aura pas mis en exploitation sa découverte ou invention, en France, dans le délai de deux ans, à dater du jour de la signature du brevet, ou qui aura cessé de l'exploiter pendant deux années consécutives, à moins que, dans l'un ou l'autre cas, il ne justifie des causes de son inaction ;

3° Le breveté qui aura introduit en France des objets fabriqués en pays étranger et semblables à ceux qui sont garantis par son brevet.

Néanmoins, le ministre du commerce et de l'industrie pourra autoriser l'introduction :

1° Des modèles de machines ;

2° Des objets fabriqués à l'étranger, destinés à des expositions publiques ou à des essais faits avec l'assentiment du Gouvernement.

Art. 2. — Seront publiés, conformément aux prescriptions de l'article 24 précité, les descriptions et les dessins des brevets d'invention et certificats d'addition qui auront été demandés depuis le 1er janvier 1902.

La présente loi, délibérée et adoptée par le Sénat et par la Chambre des Députés, sera exécutée comme loi de l'État.

Fait à Paris le 7 avril 1902.

Signé : ÉMILE LOUBET.

Par le Président de la République :

Le Ministre du commerce, de l'industrie, des postes et télégraphes,

Signé : A. MILLERAND.

CONSERVATOIRE NATIONAL
DES
ARTS ET MÉTIERS

OFFICE NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

Rue Saint-Martin, n° 292
PARIS. — 3e Arrt

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DU COMMERCE, DE L'INDUSTRIE
DES POSTES ET DES TÉLÉGRAPHES

ARRÊTÉ

Le Ministre du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes ;

Vu la loi du 7 avril 1902, modifiant les articles 11, 24 et 32 de la loi du 5 juillet 1844 ;

Vu l'avis de la Commission technique de l'Office national des Brevets d'invention et des Marques de fabrique, en date du 17 avril 1902 ;

Vu l'avis de la Chambre de commerce de Paris, en date du 23 avril 1902 ;

Vu l'avis du Conseil d'administration du Conservatoire national des Arts et Métiers, en date du 23 avril 1902 ;

Sur le rapport du Directeur du Commerce et de l'Industrie ;

ARRÊTE :

ARTICLE PREMIER.

L'Office déjà institué au Conservatoire national des Arts et Métiers et virtuellement destiné à centraliser les services relatifs aux brevets d'invention, aux dessins et modèles industriels et aux marques de fabrique ou de commerce, s'appellera désormais *Office national de la Propriété industrielle*.

ART. 2.

1. Les descriptions annexées aux demandes de brevets d'invention et de certificats d'addition, conformément aux articles 5 et 16 de la loi du 5 juillet 1844, seront rédigées correctement, en langue française, aussi brièvement que possible, sans longueurs ni répétitions inutiles. Elles seront terminées par un résumé succinct des points caractéristiques de l'invention. Elles seront écrites à l'encre ou imprimées en caractères nets et lisibles, sur un papier de format uniforme, de 33 centimètres sur 21 centimètres, avec une marge de 4 centimètres. Le duplicata ne devra être écrit ou imprimé que sur le recto de la feuille.

2. Les descriptions ne devront pas dépasser cinq cents lignes de cinquante lettres chacune, sauf dans les cas exceptionnels où la nécessité de l'excédent serait reconnue par la Commission technique de l'Office national de la propriété industrielle.

3. Afin d'en assurer l'authenticité, les divers feuillets de la description, solidement réunis, seront numérotés en chiffres arabes, du premier au dernier inclusivement, et chacun d'eux sera paraphé dans le bas. Les renvois en marge devront également être paraphés et leur nombre certifié à la fin de la description ; les mots rayés comme nuls seront comptés et leur nombre certifié à la fin de la description. Il en sera fait de même pour les mots ajoutés en renvoi ou en interligne.

4. Aucun dessin ne devra figurer dans le texte ni en marge des descriptions.

ART. 3.

1. Les dessins seront exécutés, sans grattage ni surcharge, sur des feuilles de papier ayant les dimensions suivantes : 33 centimètres sur 21 centimètres ou 42 centimètres, avec une marge intérieure de 2 centimètres, de sorte que le dessin soit compris dans un cadre de 29 centimètres sur 17 centimètres ou 29 centimètres sur 38 centimètres. Ce cadre devra être constitué par un trait unique de un demi-millimètre d'épaisseur environ.

2. Dans le cas où il serait impossible de représenter l'objet de l'invention par des figures pouvant tenir dans un cadre de 29 sur 38 centimètres, le demandeur aura la faculté de subdiviser une même figure en plusieurs parties dont chacune sera dessinée sur une feuille ayant les dimensions ci-dessus déterminées ; la section des figures sera indiquée par des lignes de raccordement munies de lettres de référence.

3. Les figures seront numérotées sans interruption de la première à la dernière, à l'aide de chiffres arabes ou romains.

4. Si les planches sont numérotées, les chiffres seront placés en dehors du cadre ; mais, en tout cas, la description ne devra se référer qu'aux figures sans jamais mentionner les planches.

5. Le duplicata sera tracé à l'encre, en traits réguliers, continus ou pointillés, et parfaitement noirs, sur papier bristol ou autre papier complètement blanc, fort et lisse, permettant la reproduction par un procédé dérivé de la photographie ; aucunes teintes, ombres ou lavis ne devront être apposés ; ils seront remplacés, si cela est nécessaire, par des hachures très régulières, suffisamment espacées et accentuées pour se prêter à la réduction visée par l'alinéa 8 ci-après.

6. L'original pourra être exécuté sur toile ou sur papier, et porter des teintes.

7. Les dessins annexés à une demande de brevet ou de certificat d'addition ne pourront comprendre plus de dix feuilles du grand ou du petit format, sauf dans les cas exceptionnels où la nécessité de l'excédent serait reconnue par la Commission technique de l'Office national de la propriété industrielle.

8. L'échelle employée sera suffisamment grande, toutefois sans exagération, de façon qu'il soit possible de reconnaître exactement l'objet de l'invention sur une reproduction réduite aux deux tiers de la grandeur des dessins.

9. Les dessins ne contiendront aucune légende ou indication, timbre, signature ou mention d'aucune sorte autre que le numéro des figures et les lettres (majuscules ou minuscules) ou chiffres de référence, dont la hauteur sera de 3 à 8 millimètres. On ne devra employer que des caractères latins et grecs. Les lettres ou chiffres de référence, qui devront être très correctement tracés, pourront être pourvus d'un exposant.

10. Les diverses figures, séparées les unes des autres par un espace de un centimètre au moins, devront être disposées de façon que le dessin puisse toujours être lu dans le sens de la hauteur de 33 centimètres, ainsi que les lettres, chiffres et indications des figures.

11. Les légendes, reconnues indispensables par les demandeurs pour l'intelligence de leurs dessins, seront placées dans le corps de la description. A titre d'exception, il est, néanmoins, permis de faire figurer certaines mentions sur les dessins, quand elles sont indispensables pour en faciliter la compréhension, telles que « eau, gaz, vapeur, ouvert, fermé, ligne de terre, etc. », mais aucune indication ne devra être écrite en langue étrangère.

12. La signature du demandeur ou de son mandataire sera placée en dehors du cadre ou au dos de la planche.

13. Les dessins seront remis, lors du dépôt, à plat, entre deux feuilles de carton fort, de manière à être exempts de plis ou de cassures.

ART. 4.

1. Il ne sera pas reçu de gravure sur bois ni de représentation de l'invention autre que les dessins préparés de la manière décrite plus haut, à moins qu'elles ne soient de nature à se prêter à la reproduction par un procédé dérivé de la photographie.

2. Toutefois, il est bien entendu que les demandeurs auront toujours le droit de déposer, conformément aux articles 5 et 23 combinés de la loi du 5 juillet 1844, les échantillons ou modèles qui seraient nécessaires pour l'intelligence de leurs descriptions.

ART. 5.

L'original et le duplicata de la description et des dessins seront signés par les demandeurs ou leurs mandataires. Dans l'un et l'autre cas, le nom du demandeur devra y être mentionné d'une façon très lisible. Le duplicata sera, en outre, sous la responsabilité des signataires, certifié conforme à l'original.

ART. 6.

1. Le libellé du titre du brevet devra être aussi court que possible et n'indiquer, en termes précis, que l'objet de l'invention, conformément au paragraphe 3 de l'article 6 de la loi du 5 juillet 1844.

2. Le demandeur aura la faculté d'indiquer, dans sa demande, le groupe et la classe du catalogue dans lesquels il estime que son brevet doit être inscrit; s'il était indispensable de placer l'invention dans plusieurs groupes ou classes, le demandeur pourra en désigner deux ou trois au plus; ces indications ne constitueront, en tout cas, que de simples renseignements que l'Office national de la propriété industrielle pourra suivre ou modifier.

ART. 7.

1. La demande de brevet d'invention ou de certificat d'addition devra être datée et indiquer, outre leurs noms et prénoms, la nationalité des demandeurs et le pays dans lequel ils résident au moment du dépôt, si ce pays est différent de celui de leur nationalité.

2. Le bordereau des pièces annexées à la demande devra mentionner le nombre des pages de la description et le nombre des planches de dessin déposées.

3. La demande, la description et les dessins annexés, le bordereau des pièces seront déposés dans une enveloppe fermée; une copie du bordereau sera reproduite sur l'enveloppe.

ART. 8.

Aucune demande de brevet d'invention ou de certificat d'addition ne pourra être rejetée comme irrégulière du chef des prescriptions du présent arrêté, notamment au point de vue de la rédaction, de la description et de l'établissement des dessins, qu'après un avis conforme de la Commission technique de l'Office national de la propriété industrielle, le demandeur ou son mandataire préalablement entendu en ses explications ou dûment appelé devant ladite Commission.

ART. 9.

Toute demande de brevet ou de certificat d'addition pourra être retirée par son auteur, s'il le réclame par écrit, dans un délai de deux mois, à partir du jour du dépôt; les pièces déposées lui seront restituées, ainsi que la taxe versée. Aucune requête de cette nature ne sera acceptée après l'expiration de ce délai de deux mois, même si elle concerne une demande présentée dans les conditions de l'article 11 ci-après.

ART. 10.

1. Lorsque la demande d'un brevet aura été reconnue régulière, ce brevet sera délivré par un arrêté du Ministre du Commerce et de l'Industrie, constatant la régularité de ladite demande. Dès que l'arrêté aura été rendu, il en sera donné avis aux demandeurs par l'Office national de la propriété industrielle, qui transmettra en même temps les pièces à l'Imprimerie nationale pour qu'elles soient imprimées conformément à l'article 24 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902. Cet avis contiendra l'indication de la date de l'arrêté et du numéro donné au brevet. Il sera procédé de même pour les certificats d'addition.

2. Lorsque la description et les dessins du brevet ou certificat d'addition seront imprimés, une ampliation de l'arrêté ministériel précité, à laquelle sera annexé un exemplaire imprimé de la description et des dessins déposés, sera expédiée au demandeur; à partir du jour de cette expédition, la description et les dessins imprimés pourront être consultés à l'Office national de la propriété industrielle, conformément à l'article 23 de la loi du 5 juillet 1844.

3. Le titulaire du brevet aura un délai de trois mois, à dater de la remise de cette ampliation, pour signaler à l'Office national de la propriété industrielle les erreurs ou inexactitudes qui auraient pu se produire dans l'impression de sa description ou de ses dessins; passé ce délai, aucune réclamation ne sera admise.

ART. 11.

Quand le demandeur voudra que la délivrance de son brevet d'invention ou de son certificat d'addition n'ait lieu qu'un an après le jour du dépôt de sa

demande conformément au paragraphe 7 de l'article 11 de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902, cette réquisition devra être formulée d'une façon expresse et formelle dans la demande; elle devra, en outre, être reproduite sur l'enveloppe visée par le troisième alinéa de l'article 7 du présent arrêté et signée par le demandeur ou son mandataire.

ART. 12.

Si, avant la publication du brevet ou certificat d'addition, le demandeur désire obtenir une copie officielle de la description déposée par lui, il devra en faire la demande sur papier timbré et produire, en même temps, un récépissé constatant le versement de la taxe de 25 francs fixée par la loi.

Les frais de dessin, s'il y a lieu, seront à la charge de l'impétrant.

ART. 13.

Le prix de vente de chaque fascicule imprimé des descriptions et dessins des brevets d'invention ou certificats d'addition est fixé à un franc.

ART. 14.

Les présentes dispositions seront applicables aux demandes de brevets d'invention dont le dépôt sera effectué à partir de ce jour, sauf en ce qui concerne les restrictions relatives à l'étendue des descriptions et au nombre des planches de dessin, qui ne deviendront obligatoires qu'à partir du 1er octobre 1902.

DISPOSITIONS TRANSITOIRES.

ART. 15.

1. Jusqu'au 1er janvier 1903, et par mesure provisoire, les descriptions et les dessins qui ne seraient point exécutés dans les conditions prescrites par le présent arrêté seront renvoyés au demandeur avec invitation d'avoir à fournir de nouvelles pièces régulières dans le délai d'un mois.

2. Il ne pourra être apporté aux descriptions et dessins aucune modification qui serait de nature à augmenter l'étendue et la portée des inventions.

3. Un exemplaire conservé par l'Office national de la propriété industrielle servira à vérifier la concordance entre les documents successivement produits.

4. Dans le cas où le déposant ne répondrait pas audit avis dans le délai imparti, la demande de brevet d'invention ou de certificat d'addition sera rejetée conformément à l'article 12 de la loi du 5 juillet 1844.

5. En cas de nécessité justifiée, le délai accordé au déposant pourra être augmenté sur sa demande.

ART. 16.

L'arrêté ministériel du 3 septembre 1901 est abrogé, sous la réserve de l'application de la disposition finale de l'article 14 du présent arrêté.

ART. 17.

Le Directeur de l'Office national de la propriété industrielle est chargé d'assurer l'exécution du présent arrêté.

Fait, à Paris, le 31 mai 1902.

A. MILLERAND.

* * *

Comme on le voit, plusieurs points importants sont modifiés par la nouvelle loi et l'arrêté ministériel.

1° Les descriptions des brevets devront être brèves et en tous cas sont limitées à cinq cents lignes de cinquante lettres.

2° Les inventeurs pourront demander que leurs brevets restent un an sans être publiés.

Cette disposition a été très critiquée, elle est en effet discutable.

3° Les brevets seront imprimés par les soins de l'Office des brevets et c'est seulement quand le brevet aura été imprimé qu'il pourra être consulté par le public.

Or le Gouvernement a eu la malencontreuse idée de confier cette impression à l'Imprimerie nationale, qui ne peut déjà pas exécuter sa besogne habituelle.

Le résultat est qu'aujourd'hui, 1er octobre, aucun brevet de l'année 1902 n'a encore paru et qu'il est impossible de les consulter. Et on ne sait pas quand cela sera possible.

DE LA CHROMALINE D (1)

Par M. Alfred ABT.

La maison Eberle et Cº, à Stuttgard, livre depuis peu sous la dénomination de chromaline D liquide 25° un sel de chrome destiné à remplacer l'acétate de chrome et le fluorure de chrome dans l'impression vigoureuse. D'après la circulaire de la dite maison c'est un sel d'oxyde de chrome dans lequel l'oxyde de chrome est combiné légèrement à des corps organiques de nature faiblement acide, produisant une grande action en teinture et l'obtention d'impressions vigoureuses résistant au foulon. De fait la chromaline D mérite un intérêt technique, car son emploi permet l'application de certains colorants dont la valeur n'était jusqu'ici que secondaire pour l'impression de la laine. Le brun anthracène W (Hochst), pris comme exemple, acquiert une intensité beaucoup plus grande, employé avec la chromaline D, qu'avec l'acétate de chrome et le fluorure de chrome et l'action produite si différente n'est pas en rapport avec la teneur en oxyde de chrome de ces sels; car la chromaline D 25 °/₀ n'en renferme que 7,5 °/₀, tandis que l'acétate de chrome 20° en contient 11,5 °/₀ et le fluorure de chrome 40 °/₀. C'est que dans l'acétate de chrome l'oxyde de chrome est combiné très intimement à l'acide acétique. Dans le fluorure de chrome l'oxyde de chrome contient comme composant entrant en solution l'acide fluorique qui appartient déjà aux acides forts et qui comme tel se combine plutôt d'une façon rebelle à l'oxyde de chrome. Ces deux sels ne se combinent donc qu'imparfaitement au

(1) *Färber Zeitung*, 1902, p. 26.

vaporisage avec les acides des colorants. Par contre l'oxyde de chrome agit mieux dans la chromaline parce que ce sel de chrome se décompose déjà dilué faiblement dans l'eau, et plus complètement encore lorsqu'on chauffe la solution étendue, par un abandon copieux d'hydrate d'oxyde de chrome.

D'après le B. F. 291 171, la chromaline se prépare par réduction d'acide chromique au moyen de glycérine ou autres produits polyhydroxylés de la série grasse sous des conditions qui ne permettent qu'une oxydation partielle de ces substances.

BIBLIOGRAPHIE

SPEKTRALANALYTISCHER NACHWEIS KÜNSTLICHER ORGANISCHER FARBSTOFFE. *Zum Gebrauche bei wissenchaftlichen und gewerbliehen Untersuchungen, bearbeitet von* J. FORMÁNEK. Librairie JULIUS SPRINGER. Berlin.

Cet ouvrage traite de l'analyse spectrale des couleurs organiques artificielles; nous en avons déjà parlé dans le présent numéro à propos de l'application de l'analyse spectrale à la recherche des couleurs déposées sur les tissus par la voie de la teinture ou de l'impression.

L'auteur débute par quelques brèves considérations sur les propriétés optiques des solutions colorées, la théorie des spectres d'absorption. Vient ensuite la description des appareils employés et des méthodes combinées : optique et chimique, pour identifier les mélanges de couleurs.

Dans une série de tableaux, sont groupés un grand nombre de colorants avec l'indication de leurs caractéristiques optiques dans divers solvants. L'ouvrage se termine par une suite de tableaux lithographiés montrant les graphiques des spectres sur l'échelle spéciale employée par Formánek.

Nous reviendrons sur la méthode préconisée par cet auteur.

CORRESPONDANCE

Crusinallo, 9 septembre 1902.

Monsieur Léon Lefèvre, directeur de la *Revue générale des matières colorantes.*

Nous venons de lire votre article concernant le blanchiment au large de M. Émile Welter et le nôtre, et vous remercions des nouvelles concernant notre appareil que vous avez bien voulu publier.

Nous croyons que, au point de vue de la conclusion que vous tirez de votre article, il vous intéressera de connaître nos idées sur l'efficacité de la circulation de la lessive, et nous nous permettons de vous les exposer.

Nous avons parlé de la possibilité de faire fonctionner notre appareil comme celui de M. Welter sans lessive, seulement pour faire résulter que la circulation du liquide n'est pas strictement nécessaire au fonctionnement de notre appareil; mais à cette circulation nous donnons beaucoup d'importance, surtout après que différents essais comparatifs nous ont démontré la grande influence qu'elle a sur le résultat final de l'opération. C'est, au fond, le même principe qui a conseillé la circulation de la lessive dans les chaudières ordinaires intermittentes, que nous avons appliqué dans notre appareil, et l'efficace de cette circulation, généralement connue, s'explique par l'action mécanique que le liquide en mouvement vient exercer sur le tissu indépendamment de son action chimique.

Nous ajoutons encore que dans notre appareil la lessive est renouvelée continuellement par une petite pompe à piston (indépendante de celle de circulation) et dont on règle le débit de façon à introduire, dans la chaudière, la quantité de soude correspondante à la quantité de tissu qui passe; cette pompe est commandée par la même transmission qui commande la machine, de manière qu'elle marche plus ou moins vite à mesure que la machine augmente ou diminue sa vitesse. La lessive épuisée est d'autre part déchargée par le trop plein, de manière que dans la machine la quantité, le niveau et la densité ne varient point.

C. RIGAMONTI.

***

Dans les documents que j'ai eus entre les mains, il n'est pas fait mention du renouvellement continuel de la lessive à l'aide d'une pompe spéciale : aussi avais-je exprimé un doute sur le peu d'efficacité de la circulation d'une lessive non renouvelée (voir *R. G. M. C.*, p. 212). Mon affirmation était d'ailleurs dubitative, et je disais : « ... si c'est la même lessive qui circule ». Après les explications complémentaires données par M. Rigamonti, tout s'explique, et nous sommes d'accord avec ces messieurs.

MM. Rigamonti et Tagliani, ainsi que leur concessionnaire pour la France, M. Debaitre, le constructeur-mécanicien bien connu, m'annoncent l'envoi prochain des chiffres relatifs à la dépense en vapeur et drogues dans la marche industrielle normale de leur appareil, afin d'établir sa supériorité sur l'appareil Welter. Je les publierai aussitôt reçus.

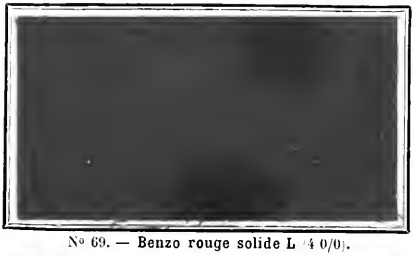
LÉON LEFÈVRE.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

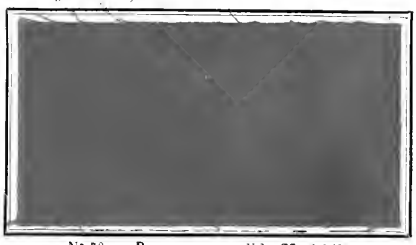
Imprimé à Corbeil par ÉD. CRETE, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 10.

(Farbenfabriken vorm F. Bayer et Cie.)

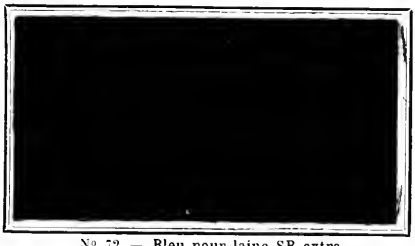


N° 69. — **Benzo rouge solide L** (4 0/0).



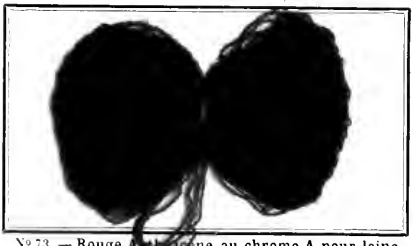
N° 70. — **Benzo rouge solide GL** (4 0/0).

N° 71. — **Bleu pour laine brillant B extra** (3 0/0) sur filés de laine.

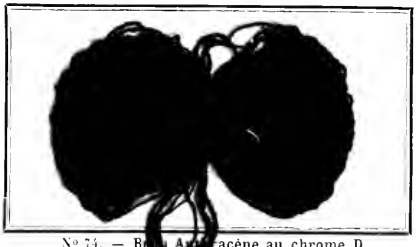


N° 72. — **Bleu pour laine SR extra** (3 0/0) sur filés de laine.

(Cassella et Manufacture Lyonnaise).

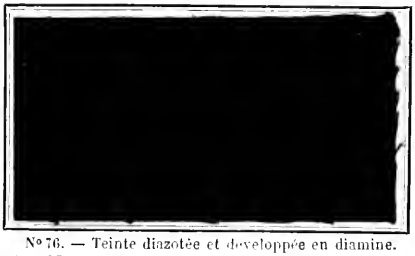


N° 73. — **Rouge Alizarine au chrome A pour laine** sur filés de laine.



N° 74. — **Bleu Alizarine au chrome D** sur filés de laine.

N° 75. — Teinte directe.



N° 76. — Teinte diazotée et développée en diamine. **Oxydiaminogène OB**

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 71. — Tome VI — 1er novembre 1902

LE BLEU IMMÉDIAT RONGÉ EN IMPRESSION

Par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

Parmi les différentes marques de bleus immédiats le C et le CR peuvent être employés pour ce genre parce qu'ils se rongent bien au chlorate, tandis que la marque « bleu immédiat direct B » ne se ronge qu'imparfaitement.

La marque C, qui est la plus ancienne, donne des bleus, qui laissent un peu à désirer comme beauté de nuance. La marque CR, plus récente, donne des teintes plus vives et plus franchement bleues. Nous allons, par conséquent, dans ce qui suit, ne nous occuper que de cette dernière marque.

Le bleu immédiat se distingue, comme on sait, par une solidité au lavage, à l'air et à la lumière, absolument parfaite ; il peut, de ce fait, rendre des services principalement dans l'article robe coton.

On a, ces dernières années, fait énormément de robes en tannin-rongé. Cet article fait sur coton avec colorants basiques, puis similisé, a eu une grande vogue, vu l'éclat du tissu et des nuances, mais la solidité relative de la plupart de ces nuances a déjà discrédité l'article. Ce qui fait qu'actuellement on fabrique un article semblable au chrome, beaucoup plus solide, et c'est dans cette série que l'emploi du bleu immédiat CR rongé est tout indiqué. Il donne en effet un ton de bleu foulard très recherché et qui rappelle celui de l'indigo.

La fabrication de l'article bleu immédiat rongé est souvent jugée comme un peu délicate, mais en réalité elle ne l'est pas du tout. Comme dans toute fabrication, il y a quelques détails à observer, mais une fois qu'on est familiarisé avec elle, on ne la trouve pas plus complexe que n'importe quelle autre. En somme, la marche est la suivante : teindre, vaporiser à l'état humide avec adduction d'air, laver à l'eau chaude ou bouillante, remonter, s'il y a lieu, avec bleu méthylène nouveau NGG, imprimer, passer au Mather-Platt, puis passer, dans une cuve à roulettes en soude caustique diluée et eau, laver, savonner ou aciduler. Nous ne donnerons pas les détails de teinture qu'on trouvera dans les brochures à ce sujet des fabricants du bleu immédiat.

On objecte souvent que le vaporisage avec adduction d'air complique la chose, ceci paraît à priori évidemment être le cas ; mais cette opération est des plus simples, elle se fait avec les pièces à l'état humide et ne nécessite par conséquent pas de séchage spécial, ce que des opérations courantes dans l'indienne nécessitent fréquemment. L'adduction d'air se fait aussi de la façon la plus simple en adaptant un petit injecteur d'air à la tuyauterie de vapeur de l'appareil à vaporiser. Pour obtenir un bleu régulier et uni, il faut que le tissu humide soit enroulé avec un doublier pour le vaporisage.

Le passage à l'eau bouillante, après le vaporisage, a pour but d'éliminer les sels qui se trouvent sur le tissu ainsi que le colorant oxydé non complètement fixé. Après cette opération, on remonte dans la plupart des cas, légèrement en bleu méthylène nouveau NGG, on sèche ensuite et on imprime un enlevage au chlorate ayant la composition suivante :

5 000 gr. eau de britishgum 1/1.
2 000 — chlorate de soude.

Dissoudre à chaud, puis ajouter à tiède :

1 150 gr. acide tartrique pilé et, à froid.
850 — ferrocyanure de soude ou d'ammoniaque dissous dans 1 000 gr. d'eau.

Il faut imprimer avec pression, de façon à ce que l'enlevage traverse bien, ce qui est absolument nécessaire pour obtenir un beau blanc.

Le passage au Mather-Platt, après impression, doit durer au moins trois minutes.

On peut aussi, selon le cas, passer les pièces plusieurs fois.

Le passage en soude caustique diluée se fait à raison de 10 gr. de soude caustique à 36/38° B. par litre d'eau. Après lavage, on peut directe-

ment sécher et apprêter, ou bien on peut préalablement soit savonner, soit donner un passage dans un bain légèrement acidulé à l'acide chlorhydrique. Les deux opérations améliorent le blanc et le passage dans un bain acidulé a en outre l'avantage d'aviver en même temps légèrement le bleu.

Nous ne parlerons pas des enlevages colorés qui, pour l'article en question n'ont aucun intérêt, mais le bleu immédiat peut se ronger en couleurs avec toutes les matières colorantes résistantes, à l'enlevage au chlorate.

Outre, pour l'article robe, que nous envisageons spécialement dans ce résumé, le bleu immédiat rongé est très intéressant pour l'article pilou dit « veloutine » pour lequel des teintes très solides sont toujours recherchées.

L'échantillon accompagnant cette note a été produit industriellement. Il a été, après teinture et vaporisage avec adduction d'air, passé en eau bouillante, puis très légèrement remonté avec bleu méthylène nouv. NGG. Pour terminer, le tissu a été passé dans un bain légèrement acidulé avec de l'acide chlorhydrique (voir l'échantillon n° 84).

SUR LA MÉTHODE SPECTROSCOPIQUE D'ANALYSE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Les questions d'antériorité réservent toujours des surprises quand on les poussent un peu loin ; il est rare que l'on ne retrouve pas un travail, un mémoire contenant en germe, ou même développée, une idée dont l'auteur ne tirera aucune conséquence, et qui, reprise plus tard, deviendra féconde en résultats pratiques.

La méthode d'analyse qualitative des matières colorantes artificielles, publiée par M. J. Formánek et préconisée par M. Jos. Pokorny (1), ne saurait être qualifiée d'absolument nouvelle, quant à son principe.

Ici même, M. Léon Lefèvre a rappelé la publication de Girard et Pabst dans *l'Agenda du chimiste*, mais préoccupé surtout des contradictions existant entre les affirmations de ces chimistes et celles de M. Formánek, il n'a pas recherché les antécédents du mémoire de MM. Girard et Pabst. Il les eût trouvées d'ailleurs très facilement dans le *1er Supplément du Dictionnaire de Würtz* (p. 144 et 145), paru en 1877, et où sont reproduites les représentations graphiques des spectres d'absorption d'un certain nombre de matières colorantes, d'après l'ouvrage de M. Hermann W. Vogel, intitulé *Praktische Spectralanalyse*, ouvrage d'ailleurs cité par M. Formánek dans son livre. En les comparant avec celles qu'ont données MM. Girard et Pabst, on constate l'identité des deux séries de spectres, ce qui nous donnerait à penser que ces documents ont été empruntés par eux à M. Vogel. Cet auteur fait remarquer que les couleurs dérivées du goudron de houille fournissent des spectres généralement très caractéristiques, qui permettent de les reconnaitre, par exemple quand on les a employées pour la falsification du vin. En cette même année 1874, M. Ch. Kopp avait présenté à la Société industrielle de Mulhouse un mémoire sur l'analyse spectroscopique des vins.

Les années suivantes, le même *Bulletin* a publié de nombreux essais faits par le même M. Charles Kopp (*Bulletin de la Soc. Ind. de Mulhouse*, années 1878, 1879, 1881). Plus de quatre cents spectres, correspondant à soixante matières colorantes, établis par M. Ch. Kopp et M. Goppelsroeder, avaient même figuré à l'Exposition de Mulhouse en 1876.

Les résultats obtenus par M. Ch. Kopp ne semblent pas doués d'une exactitude bien rigoureuse, car les colorants artificiels, sur lesquels il opérait, péchaient généralement par le manque de pureté. Mais il se rendait parfaitement compte de l'efficacité de la méthode, comme le montrent les lignes suivantes :

« Le spectroscope est un instrument au moyen duquel on peut suivre facilement et avec exactitude les altérations que certaines substances subissent avec le temps dans leur état moléculaire ou dans leur constitution chimique.

« MM. Schunck et Roemer ont déjà suivi une marche analogue, en cherchant à déceler la présence de faibles quantités d'alizarine dans la purpurine.

« La solution sodique de la purpurine suspecte est examinée au spectroscope, et donne d'abord lieu aux raies d'absorption caractéristiques de la purpurine. Mais ce corps se détruit peu à peu sous l'influence de l'alcali, et il arrive un moment où il a complètement disparu. Le résidu, précipité par l'acide chlorhydrique dissous dans l'éther et examiné au spectroscope, représente de l'alizarine.

« On peut découvrir ainsi 1 % d'alizarine dans cinq milligrammes de purpurine (1) ».

Et plus tard :

« Le spectroscope est un instrument très utile pour faciliter l'identification des couleurs connues, et même pour faire l'analyse quantitative des matières colorantes bien déterminées.

(1) *R. G. M. C.*, 1902 p. 247.

(1) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1878, p. 950.

Le spectroscope est, en se servant de la méthode des solutions graduées, que nous avons adoptée, un réactif sensible et une espèce d'aéromètre optique (1) ».

Depuis cette époque déjà lointaine, la science a progressé, les méthodes aussi, et s'il nous a semblé intéressant, au point de vue historique, de rappeler les travaux d'un devancier de M. Formánek, nous le disons hautement, cela n'enlève rien au mérite de la méthode perfectionnée qu'il a établie sur des bases générales et bien scientifiques.

Nous ajoutons qu'il nous est revenu, que la dernière publication faite dans la *Revue générale des matières colorantes* (p. 247) a provoqué un vif intérêt et que les demandes de renseignements plus détaillés sur cette méthode ont été demandées. Nous pouvons faire savoir aux intéressés que prochainement satisfaction leur sera donnée.

M. P.

LES BREVETS D'INVENTION EN FRANCE

Si le commerce et l'industrie connaissent le marasme, la faute n'en est pas aux inventeurs. Dans tous les pays, nombreux sont les brevets demandés. En France, pendant l'année 1901, 12 103 brevets leur ont été accordés; l'esprit inventif n'est pas encore près de disparaître.

Il croit au contraire d'année en année, comme l'indiquent les chiffres suivants :

	Allemagne.		Angleterre.	Amérique.	France.
Années.	Brevets demandés.	Brevets délivrés.			
1853	»	»	»	846	»
1860	»	»	»	4 363	»
1870	»	»	»	12 157	»
1878	5 949	4 200	»	»	»
1880	7 011	3 966	»	12 926	»
1885	»	»	»	»	7 060
1890	11 882	4 680	»	25 322	7 634
1895	»	»	»	»	8 848
1900	21 925	8 784	»	24 660	10 997
1901	25 165	10 508	26 766	25 558	12 103

Pour la France, la progression est plus rapide de nos jours qu'il y quinze ans, en effet, pour la période quinquennale de 1885 à 1890, on trouve une augmentation de 574 brevets; pendant la seconde période, cette augmentation s'élève à 1 214, et à 2 149 pendant la troisième période. Enfin, de l'année 1900 à l'année 1901 le nombre des brevets s'est accru de 1 106.

L'activité des inventeurs se porte sur toutes les branches des connaissances humaines. Ces connaissances ont été divisés, pour les brevets, en vingt classes, avec des subdivisions :

Classification.	Nombre de brevets.
1. Agriculture (Machines, engrais, exploitation, horticulture, meunerie, boulangerie)	390
2. Hydraulique (Moteurs et appareils)	248
3. Chemins de fer, Tramways (Voie, locomotives, voitures, appareils divers, traction électrique)	547
4. Arts textiles (Filature, tissage, passementerie, tricots, tulles, teinture	547
5. Machines (à vapeur et autres, chaudières, outils, à coudre, diverses, treuils, pour chaussures)	1955
6. Marine et Navigation (Navires, machines marines, gréement, travaux des ports, canaux	322
7. Travaux de construction (Matériaux, voirie, architecture)	455
8. Mines et Metallurgie (Exploitation, fer, aciers, autres métaux)	320
9. Matériel de l'économie domestique (Ménage, serrurerie, coutellerie, meubles)	780
10. Carrosserie (voitures, vélocipèdes, sellerie, automobiles, maréchalerie)	922
11. Arquebuserie et Artillerie (Fusils, canons, équipements	175
12. Instruments de precision (Horlogerie, appareils de physique, de chimie, de mathématiques, télégraphie, téléphonie, production, transport et applications de l'électricité)	1193
13. Céramique (Briques et tuiles, poterie, faïence, verrerie)	122
14. Arts chimiques (Produits, matières colorantes, encres, poudres et explosifs, bougies, savons, essences, sucre, boissons, vins, cuirs et peaux	1255
15. Éclairage, chauffage et refrigération (Lampes, gaz, combustible)	881
16. Habillement (Mercerie, lingerie, parapluies, vêtements, chaussures	442
17. Industries (Peinture, lithographie, photographie, musique, bijouterie	543
18. Papeterie (Pâtes et machines, articles de bureau)	364
19. Chirurgie, médecine, hygiène (Appareils, matériels de pharmacie)	238
20. Articles de Paris (Bimbeloterie, tabletterie, industries diverses	425

Cette classification, administrative, comme beaucoup d'autres classifications, d'ailleurs, n'est pas à l'abri de la critique.

(1) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1879, p. 500.

Les brevets, en France, sont délivrés pour une période de quinze années, et chaque année, le breveté doit payer à l'État une redevance de 100 francs. On conçoit donc que seuls, les brevets ayant une valeur pratique, sont conservés. Ce nombre est relativement faible.

Ainsi, pour les brevets déposés pendant l'année 1885, dont la date d'expiration normale était en 1900, on constate que, sur 7060 brevets accordés, 4282 seulement, soit 66 p. 100, ont payé une deuxième annuité, c'est-à-dire que, dès la première année, 2288 brevets ont été abandonnés. La troisième année, il est resté seulement 2601 brevets en règle, soit 36 p. 100, la quatrième année, ce chiffre est tombé à 27 p. 100 soit 1916 brevets, et il a décru d'année en année jusqu'à la quinzième ou dernière où il était de 334, soit 4,73 p. 100.

Ainsi sur *100 brevets* déposés, *4 seulement* ont une réelle valeur. Ce chiffre est à peu près constant, comme le montrent les chiffres des trois années ci-dessous :

Années.	Brevets accordés.	Brevets restant en vigueur après 15 ans.	p. 100
1885	7 060	334	4,73
1886	7 371	334	4,53
1887	7 284	370	5,02

On sait qu'en France les brevets sont délivrés sans aucun examen ; les idées les plus biscornues, les inventions les plus baroques peuvent être brevetées, l'État se contente d'enregistrer le dépôt et de délivrer à l'inventeur un titre qui constate seulement ce dépôt. La loi oblige l'intéressé à faire connaître que l'État ne garantit nullement la valeur de l'invention, en adjoignant à la qualification de breveté, les mots *sans garantie du gouvernement* (S. G. D. G.).

En Allemagne, au contraire, les brevets sont avec garantie du gouvernement (A. G. D. G.), c'est-à-dire que l'invention est examinée au point de vue de sa nouveauté et de sa valeur. A première vue, cette façon d'agir paraît rationnelle et avantageuse, dans la pratique, elle a fini par donner lieu à de tels abus — examen interminable durant deux à trois ans, partialité, variation dans les façons d'envisager la nouveauté — qu'un mouvement très accentué demande la revision de la loi allemande qui date seulement de 1877.

En Angleterre, le système est mixte, on se contente d'écarter les brevets qui ont des antériorités connues et établies.

Il en est de même aux États-Unis de l'Amérique du Nord.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE TEINTURE AVEC DES COULEURS D'ALIZARINE ET AUTRES COLORANTS A MORDANTS (1)

Par M. Charles KNAPSTEIN.

La classe la plus importante de toutes les matières colorantes, les colorants à mordants, n'est plus que faiblement mise à contribution aujourd'hui dans la teinture du coton, à l'exception de l'alizarine pour la teinture en rouge turc. Ce rouge se teint en quantités énormes sur pièces et écheveaux et il n'est guère présumable qu'on arrivera à le remplacer complètement.

Pour la teinture de la soie, on exclue autant que possible tous les colorants à mordants qui nécessitent un mordançage préalable dans des mordants concentrés d'alumine ou de chrome et, sauf en cas d'absolue nécessité, on prend d'autres colorants qui sont rendus plus solides par un traitement ultérieur de la soie teinte avec ac. tannique ou extrait de galles, ou bien encore avec émétique. On se sert, par ex., de la chrysophénine et de colorants analogues.

Pour la teinture de la laine, les colorants à mordants, dont le nombre s'accroit sans cesse, sont toujours de plus en plus employés. Ceci s'explique par la grande facilité d'emploi de ces produits sur laine, emploi qui est beaucoup plus simple que sur soie et sur coton.

(1) Extrait de la *Färber Zeitung*, octobre 1902.

Il y a donc lieu de rechercher à simplifier autant que possible les procédés actuels d'application des colorants à mordants sur soie et sur coton, de façon à réaliser une économie qui peut être notable. Nous citerons, par exemple, une teinturerie de rouge turc, d'importance moyenne, teignant annuellement 1/2 à 1 million de kilog. de filé, où une simple économie de 0 fr. 12 par kilog. (naturellement d'une même qualité) dans l'application du procédé, a permis de réaliser une économie de 50 000 à 100 000 francs !

On sait que la teinture en rouge turc se divise en trois phases : huilage, mordançage et teinture.

I. *Huilage*. — Lorsque le coton a été débouilli, on l'huile et c'est cet huilage qui donne au rouge sa solidité et la pureté de nuance.

II. — Le *mordançage* se divise généralement lui-même en : 1° engallage, 2° mordançage et 3° fixage.

1° *Engallage*. — Le coton huilé est imprégné à la machine avec une décoction de sumac et laissé pendant douze à vingt-quatre heures dans la solution de sumac. Puis on rince et on sèche.

2° *Mordançage*. — Le coton engallé est imprégné à la machine avec une solution de sulfate ou de sulfo-acétate d'alumine basique et laissé dans cette solution pendant vingt-quatre à trente-six heures. Ensuite, on tord, on laisse en tas pendant douze heures ou on éteud à l'air, et on lave bien.

3° *Fixage*. — Ainsi préparé, le coton est « encrassé » à la machine, c'est-à-dire que la couleur est débarrassée de l'acide sulfurique qui se trouve encore combiné au mordant d'alumine, par un traitement avec de la craie en suspension dans de l'eau ou du phosphate de soude en solution. Finalement, on lave à fond — environ quatre passages à la machine à laver — et le coton est alors prêt pour la teinture.

III. — La *teinture* se fait de la façon habituelle; elle est suivie d'un avivage et d'un rosage en chaudière fermée, à une pression de 1/2 à 1 atm., puis, pour embellir la nuance, on traite encore le coton avec une émulsion d'huile, de la glycérine, etc.

C'est à la suppression de cette opération de mordançage qu'ont travaillé chimistes et teinturiers; malheureusement, les résultats furent négatifs. Ils parvinrent bien à obtenir de très faibles teintes, mais la laque de rouge turc se formait surtout dans le bain de teinture libre et ainsi se perdait, de sorte qu'ils durent renoncer à l'espoir de mener à bien la suppression projetée du mordançage pour le coton comme pour la soie.

Sans rien connaitre de tout ce qui avait été fait et tenté dans cet ordre d'idées, l'auteur a entrepris, depuis 1897, l'étude de la laque de rouge turc et de sa composition, pour arriver à pouvoir se passer du mordançage si compliqué.

Il se servit, comme matière première, du méta-aluminate de soude et de la même combinaison du chrome pour obtenir des acides métalo-organiques complexes et leurs sels et c'est ainsi qu'il parvint à résoudre son problème : suppression du procédé de mordançage proprement dit pour la teinture de toutes les fibres textiles, en employant mordant et colorant en un *seul bain*.

On peut ajouter directement à ces solutions d'aluminate de soude de l'acide lactique ou de l'acide tartrique, en quantité facultative, sans produire la séparation de l'hydrate d'alumine. Ceci prouve que la soude, aussi bien que l'alumine se combinent simultanément avec l'acide lactique.

Ce sont ces acides métalo-organiques complexes, ainsi que les nombreux sels qui peuvent en dériver, qui forment ces mordants, dont l'addition en proportion minime au bain de teinture, permet de teindre directement en un bain les alizarines et autres colorants à mordants, de mêmes propriétés tinctoriales, sur toutes les fibres textiles et particulièrement sur coton et sur soie.

L'auteur a fait breveter l'emploi de ces acides et sels pour la teinture du coton, de la soie, etc. (D. R. P. 127689).

Les mordants obtenus avec les acides oxycarboniques peuvent s'employer directement pour cette combinaison de teinture et de mordançage. La première application pratique fut faite au commencement d'octobre 1898; trois parties furent teintes successivement dans une teinturerie de rouge turc et le résultat final fut une économie notable dans le prix de revient et l'obtention de teintes extrêmement solides, de plus grande pureté et ayant plus de fleur.

Après ce résultat, l'auteur présenta son invention pour la faire breveter le 26 octobre 1898; il revendique la priorité pour avoir trouvé son procédé de teinture directe du rouge turc, l'avoir introduit dans la pratique et, notamment, d'avoir produit un mordant d'une véritable valeur pratique pour cet objet.

La teinture du rouge turc se trouve extrêmement simplifiée par l'emploi de son mordant. Le coton est huilé comme d'ordinaire, puis teint directement avec l'alizarine et le mordant, en faible quantité, en un bain. Le traitement ultérieur est celui habituel.

Le huilage préalable donne à la teinte, comme il a été dit plus haut, la qualité; on peut donc obtenir des vieux rouges et des rouges nouveaux avec la même solidité, si ce n'est supérieure à celle habituelle. On peut obtenir d'après ce procédé un rouge nouveau plus économiquement qu'un rouge de paranitraniline. Le coton est huilé, séché pendant une nuit, teint directement et vaporisé. Par suite, on savonne comme à l'ordinaire.

Une autre invention en instance de brevet consiste dans une combinaison du mordant et du colorant. Il s'agit de l'obtention de colorants d'alizarine et à mordants en poudre teignant directement qui, mis dans un bain, s'y dissolvent instantanément et forment ainsi des bains de teinture qui teignent directement les fibres végétales ou animales.

L'auteur complète ses explications par une série d'échantillons teints sur coton ordinaire, coton mercerisé, laine, soie.

Toutes les combinaisons en poudre qu'il a employées représentent des colorants d'alizarine ou à mordants teignant directement et contenant des combinaisons métalliques appropriées, forment l'objet d'une demande de brevet au Patentant. Ils constituent en outre toute une nouvelle classe de colorants avec de nouvelles propriétés et susceptibles d'être favorablement accueillis même des teinturiers en laine. Ces combinaisons de colorants et mordants sont employées volontiers pour soie; elles teignent la soie aussi facilement que n'importe quel tissu de soie ordinaire et le teinturier n'a pas à s'occuper du mordançage, tout

en pouvant répondre aux exigences de sa clientèle au point de vue de la solidité.

Pour le coton, il est à présumer qu'en dehors du rouge turc, les autres couleurs à mordant seront aussi de plus en plus employées, car leur application ne sera en aucune façon plus compliquée que celle d'une teinte au tannin.

L'auteur déclare en terminant que pour sauvegarder ses intérêts il ne lui est pas permis d'entrer dans de plus grands détails, mais il espère pouvoir publier sous peu le résultat complet de ses recherches sur la constitution des laques des colorants-mordants, principalement des laques de rouge turc, d'un intérêt incontestable pour la teinture et l'impression.

NOUVELLES COULEURS

Benzo-bleu solide R et G (*Bayer*).

(*Échantillons n*os *77 et 79*).

Ces nouvelles marques font suite aux benzo-bleu solide B et BN (1); la marque R est rougeâtre et la marque G verdâtre.

Les propriétés et la façon de teindre de ces colorants sont les mêmes que celles des anciennes marques; à noter en particulier la solidité remarquable à la lumière.

Pour la teinture de la mi-laine, le benzo-bleu solide R n'est pas à recommander. Le benzo-bleu solide G, avec la mi-soie, teint le coton beaucoup plus foncé que la soie.

En impression, les deux colorants sont rongés à la poudre de zinc et au sel d'étain.

Benzo-écarlate solide 3BS (*Bayer*) (2).

(*Échantillon n° 78*).

La teinture du coton avec ce colorant substantif s'effectue, comme d'habitude, sur bain de sel marin ou de sulfate et de carbonate de soude. Les nuances présentent une bonne solidité aux acides et à la lumière.

En impression, on peut ronger avec la poudre de zinc ou le chlorure stanneux.

Bleu sulfone a l'acide G (*Bayer*) (3).

(*Échantillon n° 80*).

Marque plus verdâtre faisant suite au bleu sulfone à l'acide B et R; emploi et qualité identiques à ces anciens colorants.

Cette couleur convient à la teinture de la laine en pièce. Il faut éviter tout acide provenant de la carbonisation et qui ferait monter la nuance inégalement. Aussi doit-on teindre en présence d'acide acétique, en montant le bain avec 20 % sulfate de soude, et 3 % acétate d'ammoniaque; on entre à 40° C. et monte lentement au bouillon, on épuise le bain par des additions successives d'acide acétique.

Noir sulfone cyanine B et 2B. (*Bayer*) (4).

(*Échantillons n*os *81 et 82*).

Ces colorants, de la classe des couleurs sulfone de la maison Bayer, sont recommandées pour foncer les sulfone-cyanines, mais on peut aussi les employer seules; on emploie les mêmes procédés de teinture. On retrouve dans les nuances obtenues, la solidité à la lumière, aux alcalis et aux acides, au foulon et à l'épaillage qui caractérisent la teinture avec les sulfone cyanines.

C'est surtout pour la teinture de la laine en en pièces que les sulfocyanines B et 2B sont recommandées.

Brun thion R (*Kalle*).

(*Échantillon n° 83*).

Colorant sulfuré teignent le coton sur bain de sulfure et de sel marin. On dissout au préalable la couleur (8 p. %) dans le carbonate de soude calciné (8 %) et le sulfure de sodium (4 %), et on verse le tout dans le bain bouillant dans lequel on entre le coton : on ajoute 50 % sel marin en deux fois, reste un quart d'heure à l'ébullition et ensuite trois quarts d'heure en laissant refroidir. Le bain s'alimente par une addition de deux tiers des quantités indiquées.

Bleu immédiat imprimé et rongé (*Cassella et Manuf. Lyonnaise*).

(*Échantillon n° 84*).

Voir l'article de la page 271.

Indanthrène C (*Badische*) (1).

La nuance de cette nouvelle marque d'indanthrène est plus verdâtre que celle donnée par la marque S, et la solidité au chlorage est presque complète, même en employant un chlorage assez fort.

La teinture avec l'indanthrène C s'effectue comme avec l'indanthrène S, il faut seulement observer de ne pas dépasser la température de 50° C.; cette précaution est *très importante*, sans cela on s'expose à diminuer sensiblement la résistance au chlore.

L'indanthrène C est destiné à la teinture, il n'est pas recommandé pour l'impression.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1901, p. 104.
(2) Voy. *R. G. M. C.*, 1901, p. 262.
(3) Voy. *R. G. M. C.*, 1898, p. 26, 294 et 363.
(4) Voy. *R. G. M. C.*, 1897, p. 348.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1902, t. 6, p. 33 et 224.

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET DE SES ENVIRONS (1)

IMPRESSION DES TISSUS

INTRODUCTION

Nous avons dit, en tête du chapitre de la filature, que l'industrie des toiles peintes fut le berceau de l'industrie cotonnière en Alsace, ainsi que de toutes celles qui s'y rattachent.

En 1746, Koechlin, Schmaltzer et Dollfus établirent une fabrique pour l'impression des tissus et jetèrent ainsi les fondements de la fortune de la patrie. Avant de donner plus de détails sur ces hommes d'initiative, occupons-nous d'esquisser rapidement les origines historiques de l'industrie qu'ils ont créée chez nous.

La peinture ou l'impression des tissus semble avoir existé de tout temps. Sans vouloir remonter avec M. R. Forrer (*Die Kunst des Zeugdrucks vom Mittelalter bis zur Empirezeit*) aux productions des Égyptiens, des Grecs et des Romains, qui ont usé de procédés plus ou moins primitifs dans cette industrie, nous pouvons fixer le XVIIe siècle, comme en marquant le vrai développement en Europe. Les nations maritimes, les Portugais, les Hollandais, les Anglais, les Italiens et les Français surtout, en faisant des voyages lointains, rapportaient de Smyrne et des Indes orientales des spécimens du coloriage des étoffes qui s'y pratiquait depuis des siècles sans avoir fait aucun progrès. Les procédés étaient ceux décrits par Pline l'ancien (2). Mais si les Indiens étaient restés stationnaires au point de vue des procédés, leurs tissus peints se distinguaient, par contre, par leurs dessins originaux et l'harmonie des couleurs.

Il nous est difficile de juger quelles impressions on faisait chez nous au moyen âge; les collections des musées ne nous ont conservé que des velours frappés (poussière de laine appliquée sur étoffe) et des papiers imprimés, puis des impressions en couleurs à l'huile sur tissus de lin ou de serge (laine).

Au commencement du XVIIe siècle, il y avait grande rivalité entre Marseille et les villes italiennes de la Méditerranée : Gênes, Venise, Milan, etc., qui centralisaient le commerce des marchandises du Levant et y portaient, en échange, leur propres produits, draps, étoffes brochées et toile de lin (3). Les « indiennes » d'Orient avaient un grand succès, et étaient devenues la mode du jour. Molière en revêt son *Bourgeois gentilhomme*, représenté en 1670.

Forrer raconte, d'après O. von Schorn, qu'une ambassade siamoise, venue en 1680 à la cour de Louis XIV, avait apporté des toiles imprimées avec des fleurs en couleur. Ces étoffes furent remarquées du grand monde. On contrefit en France les toiles peintes de la Perse, des Indes, d'où les dénominations des articles *Surates*, *Patnas*, etc., du nom des villes de ces contrées. Cette industrie a laissé des traces surtout dans le Midi, Languedoc, Vivarais Marseille (1), Montpellier (2), etc.) et en Normandie, depuis la création de la compagnie des Indes orientales de Rouen en 1664. Un huguenot nommé Cabanel (3) qui avait voulu établir une fabrique en Angleterre, revint et en créa une à Paris, dans les bâtiments de l'arsenal (4). On ouvrait des fabriques un peu partout, à cause des douanes de province à province. Ce n'étaient vraisemblablement que de petits ateliers.

Cependant, ce commerce des indiennes, tant fabriquées dans le pays qu'importées du Levant, était vu d'un mauvais œil par le gouvernement français qui redoutait cette concurrence faite aux tissus de laine indigènes.

La révocation de l'édit de Nantes (1685) vint donner un coup funeste à l'industrie des toiles peintes qui, comme beaucoup d'autres, se trouvait en grande partie entre les mains des protestants. Depuis longtemps, les persécutions religieuses avaient fait partir de France un grand nombre de huguenots qui allèrent porter au dehors les connaissances industrielles et techniques qu'ils possédaient. Le roi Louis XIV, cédant, depuis la mort de Colbert, à des conseils funestes, rendit le 26 octobre 1686 (5), un « Arrest » ordonnant « qu'à partir du jour de la « publication, toutes les fabriques établies dans le « royaume pour peindre les toiles de coton blanches « cesseront et les moules (6) servant à l'impression « d'icelles seront rompus et brisés sous les peines « y portées..... Défense est faite à toute personne « de vendre et débiter, après le dernier jour de « décembre 1687, aucunes toiles peintes, tant des « Indes que contrefaites dans le royaume et ordonne « que celles qui seront trouvées dans les boutiques « et magasins de marchands, seront brûlées, et ceux « chez qui on les trouvera seront condamnés à « 3000 livres d'amende ».

D'autres arrêts, l'un de 1693, un autre du 1er décembre 1697, confirment et aggravent les précédents. (Punitions pour les femmes portant des robes d'indienne.

Un arrêt du 27 mars 1699 de Gilles de Maupeou, commissaire pour la généralité de Poitiers, « condamne à 3000 livres d'amende le nommé Saulin, à Melle, pour avoir imprimé des toiles peintes, confisque les pièces et les moules. »

(1) Extrait du volume publié par la Société industrielle de Mulhouse. Voir à la Bibliographie, p. 301).

(2) Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, 1846, Préface.

(3) A. Ure, *The cotton manufacture of Great Britain*, 1836.

(1) D'après les documents officiels Archives de Marseille) et d'autres renseignements (voir *Marseille et ses industries*, par Louis Chabaud, 1883). Marseille semble avoir été le berceau de la fabrication des toiles peintes en France.

(2) A. Ure, *The cotton manufacture*, déjà cité.

(3) ou Cabannet.

(4) L'Arsenal avait la franchise douanière.

(5) Voir Archives nationales à Paris, collection Rondonneau.

(6) Voir plus loin. p. 290, note 1.

24 décembre 1701. — On défend aux fabricants de Rouen de continuer à imprimer de la « siamoise » (mélange de fil ou de coton et de fleuret de soie), quoique ce ne soit pas du coton pur

24 février 1708. — Sont prohibées les toiles peintes des Indes, celles contrefaites dans le royaume, et encore celles contrefaites de Hollande et autres marchandises de contrebande venant de « païs » étrangers.

1709. — Les moules et autres instruments servant à imprimer, seront brûlés publiquement; les graveurs, de même que les marchands, seront punis de 3 000 livres d'amende et mis en prison.

Ces mesures draconiennes qui continuèrent jusqu'après 1750, furent le signal d'un développement inattendu de l'industrie des indiennes dans les autres pays d'Europe.

Les huguenots français, expulsés de leur patrie, se rendirent (1), ceux du midi en Suisse, d'où ils rayonnèrent en Allemagne (2), à Francfort, à Magdebourg, à Berlin (3), à Brême (4), Altona, Hambourg; ceux du nord en Hollande et en Angleterre (5).

De nouveaux procédés, notamment la teinture avec mordants, furent apportés par les réfugiés dans les pays où ils allèrent s'établir, déployant leur intelligence et leur travail opiniâtre à perfectionner la fabrication et à se créer des débouchés.

Disons cependant que leur industrie ne fut pas accueillie partout favorablement. Suivant en cela l'exemple de la France, le gouvernement prussien n'encouragea pas et plus tard défendit la fabrication des toiles peintes. On craignait pareillement de nuire à l'industrie de la laine, matière première du pays, en faisant venir le coton de l'étranger. Cet état de choses ne changea qu'avec le règne de Frédéric II. En Angleterre, de même, une loi du Parlement prohiba, en 1720, l'usage des tissus de coton, imprimés tant à l'étranger que dans le pays, n'autorisant jusque vers 1755-1760 que les toiles mélangées de lin et coton (Baines, déjà cité).

Les seules fabriques qui purent rester debout furent donc celles de Suisse et de Hollande et des villes hanséatiques, où les autorités ne leur furent pas contraires, et où l'industrie, à part les exigences des corporations, put faire des progrès. C'est ainsi que, dès 1698 et avant, la Hollande et la Suisse employèrent des couleurs « à l'eau » et des moules de bois (1).

L'industrie des toiles peintes disparut alors momentanément de France, et on en n'en trouve plus guère de traces jusqu'en 1759, date de la création de la fabrique d'Abraham Frey (de Genève), à Notre-Dame-de-Bondeville-lès-Rouen, et celle d'Oberkampf. Un arrêt du roi, du 5 septembre 1759, autorisant l'impression « pour favoriser l'industrie naissante du coton » (voir Archives nationales), fut le signal de la reprise de cette industrie en France. Disons cependant, d'après Chabaud (*Marseille et ses industries*), qu'à Marseille (port franc), on avait continué à faire des impressions communes. Un Suisse nommé J.-Rod. Wetter, avait demandé un monopole pour faire des tissus imprimés comme ceux que l'on produisait en Angleterre, d'où il avait fait venir des ouvriers. « Il promet que son travail « sera soigné et non grossier comme dans les autres « fabriques, et désirerait qu'on interdise aux autres « pendant quinze ans de le copier. Il dit (Archives « de la Chambre de commerce d'où ce renseigne- « gnement est extrait) qu'il avait une fabrique à « Marseille, sur les bords de la rivière Huveaune, où « il occupait 700 ouvriers. La Chambre de commerce, « par un mémoire du 6 novembre 1744, combat les « conclusions de ce Suisse. » Wetter, comme nous le verrons page 301, transporta son matériel à Orange, en 1757.

Mais nous ne pouvons nous étendre plus longtemps sur ces questions; elles nous entraîneraient trop loin de notre sujet, qui est l'étude des origines de la toile peinte en Alsace.

Nous tenons d'un ouvrage récemment paru (2) qu'un grand établissement d'indiennes avait été fondé à Neuchâtel par Jacques de Luze (3), huguenot émigré de la Saintonge. Cet homme remarquable, après avoir séjourné quelque temps en Hollande, s'établit à Neuchâtel, en 1690, et, par son activité, ouvrit successivement les manufactures de la Poissine, près Cortaillod, de Cressier, Couvet, Saint-Blaise, Marin, la Borcarderie, les Isles et surtout celle du Bied, près Neuchâtel, établie en 1734. Il eut comme collaborateurs son fils Jean-Jacques, les frères du Pasquier, et un autre émigré, Jérémie Pourtalès de la Salle (Gard), gendre de de Luze.

La prospérité de la fabrique de Neuchâtel lui suscita de nombreuses concurrences en Suisse : à Genève (4), Glaris, Berne, Bâle, Saint-Gall, Appenzell, Schaffhouse.

A cette période de l'industrie, de Luze, comme tous ses confrères, employait encore presque exclu-

(1) *Mémoires pour servir à l'histoire des réfugiés français dans les Etats du Roi*, par Erman et Réclam, 7 volumes — Berlin 1787.

(2) Voir *Bulletin du Huguenotten-Verein d'Allemagne.*

(3) Entre 1686 et 1700, Estienne Dutitre de Sedan, Jean Lafosse de Metz, Jean Durant de Montpellier, créèrent des fabriques à Berlin, un autre alla à Cannstatt.

(4) Sabatiéry, originaire du Midi, fit l'impression à Brême.

(5) M. James Thomson, imprimeur à Primrose (près Clitheroe), savant homme d'études, déposa en 1833 devant une commission de la Chambre des communes, que l'origine de l'impression en Angleterre date de 1690, époque de l'arrivée à Richmond, sur la Tamise, d'un réfugié français qui y créa une petite fabrique d'indiennes. Une autre, plus considérable fut fondée à Broomley hall (Essex) et puis une troisième à Battersea (Baines, *History of the cotton manufacture of great Britain*, 1845). Un autre huguenot, Jérémie Lasnyer, avait obtenu, en 1634, du roi d'Angleterre Charles Ier une patente pour l'impression sur papier et toutes espèces de tissus. La révolution d'Angleterre l'empêcha sans doute d'aboutir. Le tissage de coton, selon Baines, aurait été importé en Angleterre par des artisans protestants fuyant des Flandres à la prise d'Anvers par le duc de Parme en 1585.

(1) Notes laissées par Jeremias Neuhofer d'Augsbourg.

(2) L. Vivien, *Les Familles du Refuge en pays neuchâtelois*, Neuchâtel, 1900.

(3) Un ouvrage de M. Alphonse Petitpierre (*Un demi-siècle de l'histoire économique de Neuchâtel, 1791-1848.* Neuchâtel, J. Sandoz, 1871) attribue à la famille Labran (autres réfugiés), du Grand-Chézard, Val-de-Ruz, la création des toiles peintes dans le canton de Neuchâtel, antérieurement à de Luze. D'après d'autres sources, Genève aurait commencé cette industrie avant Neuchâtel. Le premier imprimeur, à Genève, serait Pierre Mercier, avant 1648. A vrai dire, les divers historiens de Neuchâtel ne sont pas d'accord sur ces sujets, ni sur les dates. Nous n'avons pu arriver à une solution définitive. La question sort du reste de notre ordre.

(4) Pelet d'Orange et Coteau du Vivarais sont reçus bourgeois de Genève en 1703, avec la qualification de « manufacturiers d'indiennes ».

sivement des toiles des Indes apportées par les compagnies anglaises, françaises et hollandaises, sous les noms de Hammans, Baftas, Socretons, Percales, Guinees, Salemporis, Casses, et celles-ci : Moris, Garras, Betilles, Emertis, Scerbettes, Mamoudis, etc.

Nous trouvons, dans un journal manuscrit, rédigé de 1766 à 1785 (1) par un fabricant de Bâle, nommé J. Ryhiner, qui avait une petite manufacture de toiles peintes en cette ville (au petit Bâle, sur la route de Lœrrach, au bord de la rivière Teich), que l'article était fort demandé; il passait sans cesse, à Mulhouse, une foule d'acheteurs d'indiennes qui se plaignaient de ne pas trouver assez de marchandises en Suisse.

Le détail des prix de revient, faits par cet auteur, donnait les bénéfices suivants :

Toiles imprimées n° 60.....	12 à 14 %
Péruviennes à 6-7 couleurs sur toile Cattanca n° 50.....	23 à 25 %
Mouchoirs, cramoisis bon teint..	11 %, etc.

On n'imprimait que pendant neuf mois de l'année puisqu'il n'était pas possible de blanchir en hiver.

C'est alors qu'un jeune Mulhousien, nommé J.-J. Schmaltzer, employé à Bar-le-Duc, frappé de l'importance de la fabrication de l'indienne (2), avait résolu de transporter dans sa ville natale cette source nouvelle de profits. On vendait depuis plusieurs années, dans quelques magasins, des impressions faites à Neuchâtel sous le nom de « coton de Suisse ». Schmaltzer s'était rendu à Neuchâtel pour se renseigner, dans la maison de Luze, sur les différents procédés en usage dans la manufacture du Bied (3). Plein d'initiative, il proposa à Jean-Henri Dollfus, peintre, de s'associer à lui pour fonder à Mulhouse un établissement de toiles peintes; mais manquant l'un et l'autre de fonds suffisants pour cette entreprise, ils réussirent à s'adjoindre Samuel Kœchlin, négociant expérimenté, qui apporta des capitaux dans l'entreprise. Leurs premiers essais de fabrication furent faits en 1745. Les difficultés que rencontrèrent ces jeunes gens furent près de les décourager et de les faire renoncer à leur projet. Un ouvrier teinturier, peu instruit du reste, qu'ils s'étaient attaché, les exhortait à persévérer encore. La raison sociale fut définitivement constituée en 1746, sous le nom de Kœchlin, Schmaltzer et C^ie^.

J.-J. Schmaltzer fit venir, pour monter la fabrication, un certain nombre d'ouvriers neuchâtelois; la maison s'organisa alors rapidement et avec succès.

Suivant des notes provenant de M. Hartmann-Liebach (4), J.-J. Schmaltzer avait fait un premier essai de fabrication, à Mulhouse, vers 1740 (5), avec le concours d'un nommé Moser, aidés dans ce travail par des ouvriers venus d'Altona. Leur atelier se trouvait installé dans la Grand'Rue, vis-à-vis de celle du Théâtre. Mais cette association ne dura probablement pas longtemps, car elle n'a pas laissé d'autres traces (1). Ces jeunes commençants avaient-ils seulement manqué de fonds comme l'a écrit M. Hartmann-Liebach ou de connaissances spéciales? La deuxième supposition est peut-être la bonne, car en ces temps-là, les procédés restaient secrets et on avait beaucoup de peine à se les procurer. Ce n'était que par fragments et souvent par détours qu'on les obtenait des confrères.

L'exemple de Kœchlin, Schmaltzer et C^ie^ fut suivi par plusieurs de leurs concitoyens, alléchés par les bénéfices que laissait cette nouvelle industrie. Mulhouse, jusque-là ville surtout agricole et pauvre, vit se présenter une occasion que le caractère énergique de sa population ne laissa pas échapper.

Kœchlin et Schmaltzer avaient emprunté des fonds à Bâle, à raison de 5 ou 6 %. Cette ville était alors bondée d'argent et à peine y trouvait-on à faire des placements à 2 3/4 %. Aussi l'aide des Bâlois fut-elle une grande ressource pour les Mulhousiens commençants.

L'art de l'impression, tout récent à Mulhouse, n'étant pas encore réglementé comme les autres industries de la ville, pouvait être exercé librement par chacun (2). Kœchlin, Schmaltzer et C^ie^ avaient été affranchis de toute taxe pour deux ans et on leur avait accordé par faveur le séjour sans cautionnement des ouvriers étrangers dont ils avaient besoin.

On vit alors des orfèvres, des teinturiers, des boulangers, des médecins, des pharmaciens, abandonner leurs anciennes professions pour embrasser celle plus lucrative de fabricant d'indiennes.

Tous ne réussirent pas cependant, et il y eut de nombreuses décontitures pendant la première période de cette industrie. Le manque de connaissances commerciales et techniques empêcha beaucoup de maisons de prospérer, malgré des circonstances plutôt propices; les barrières douanières de la France, jusqu'en 1798, créèrent aussi des difficultés particulières à ces fabricants novices. Malgré cela, et l'initiative ne faisant pas défaut, le nombre d'établissements augmenta rapidement, comme nous le verrons ci-après. Bien plus, il rayonna au loin (3).

Nous venons de montrer comment la maison de Luze à Neuchâtel fut une cause indirecte de la réussite de l'industrie des toiles peintes chez nous; mais elle eut encore d'autres attaches dans le pays. Un petit-fils de Jacques de Luze s'allia avec le fabricant

(1) Appartenant à la Société industrielle et reproduit partiellement dans les *Matériaux pour la coloration des étoffes*, de Dollfus-Ausset, Paris, F. Savy, 1865.

(2) Math. Graf : *Geschichte der Stadt Mülhausen*. III, p. 215.

(3) Mathieu Mieg : *Der Stadt Mülhausen Geschichte*, I, p. 300) dit aussi que Schmaltzer avait été en place à Bâle.

(4) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1877, p. 233, M. Hartmann-Liebach indique 1745 comme année de fondation de l'association Kœchlin, Schmaltzer et C^ie^.

(5) C'est aussi cette date (1740) qu'adopte Jérémie Risler, comme début de l'impression à Mulhouse (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1829, t. III, p. 249).

(1) Penot, *Notes pour servir à l'histoire de l'industrie cotonnière dans le département du Haut-Rhin*, 1874.

(2) Math. Mieg : *Relation historique des progrès de l'industrie commerciale*, 1823.

(3) En 1757, Christophe-Philippe Oberkampf (1738, † 1815), devenu célèbre plus tard par sa création (1759) de la manufacture de Jouy-en-Josas, était venu passer six mois à Mulhouse, dans la fabrique de Samuel Kœchlin et Dolfus à la cour de Lorraine, après avoir fait un stage auparavant avec son père, chez Ryhiner, à Bâle, comme tireur, de 1747 à 1752. Il avait été aussi à Neuchâtel. Au faite de sa réputation, il lui arriva souvent de dire plus tard qu'il avait appris à Neuchâtel et à Mulhouse tout ce qu'il savait de l'art d'imprimer les étoffes (*Oberkampf*, par Alf. Laboulière, 5^e^ éd., 1884. — *Les Familles de Refuge*, déjà cité.)

En 1770, Jean Japuis, coloriste à Mulhouse, fils de réfugié, alla fonder à Claye (Seine-et-Marne) la fabrique d'impression qui a continué à être exploitée par sa famille jusqu'à nos jours.

Feer, de Mulhouse; il entra dans la maison Robert, Bovet et Cie, à Thann, qui hérita de la succession de la fabrique du Bied, fermée en 1814. D'autres fabricants suisses eurent aussi des relations avec notre pays ou s'y établirent. En 1783, MM. Senn, Bidermann et Cie, de Genève, s'associèrent avec Nicolas Risler et Cie, puis nous voyons des commandites de Pourtalès et Cie, de Neuchâtel; J.-J. Biedermann, Sulzer, Hagenbacher, de Winterthur; Merian, Laroche, Gemuseus, Wenck, Preiswerck, Bourcart, de Bâle, etc.

Vers l'année 1770, les fabricants anglais avaient déjà une grande réputation à cause de la perfection de leur exécution et de leurs beaux dessins. Ils imprimaient aussi beaucoup sur toiles de lin (Ryhiner), comme nous l'avons dit plus haut, du reste.

Mulhouse, à leur exemple, excité par la concurrence, abandonna promptement la fabrication des indiennes ordinaires telles qu'elles se faisaient en Suisse. Son industrie aborda la production des genres Patnas (Patenaces) et autres à plusieurs couleurs, sur toiles fines, fort demandées en France et imitant les impressions de l'Inde. Ces toiles étaient achetées en Suisse, savoir : dans les cantons de Zurich et d'Appenzell les mi-fins; dans le Toggenburg les fins qui imitaient avantageusement les toiles de coton des Indes, tout en étant meilleur marché. Berne ne faisait que les tissus ordinaires.

Toutefois, à la différence des productions coloriées de Pondichéry, Mazulipatam et des principaux endroits de la côte de Coromandel (1) où l'on dessinait et peignait les étoffes à la main, la plupart des articles fabriqués ici furent faits avec des « moules » ou planches gravées. Quelquefois, on imprimait le trait ou contour au moule et l'on peignait à la main l'intérieur. A cette époque, commencèrent à paraître des ouvrages spéciaux sur cette industrie (2).

Le matériel employé était assez simple.

Pour un établissement ordinaire :

48 tables à imprimer en érable, de 6 pieds de long, 3 pieds de larges, 6 pouces d'épaisseur, plus les châssis à couleurs nécessaires, montés sur baquets;

Quelques cuves en bois pour dégommage et engallage ;

6 chaudières en cuivre pour bouillissage à garance et pour bain d'indigo, pouvant contenir 28 à 30 pièces de toile ;

1 « moulin à foulon » pour battages et nettoyages des pièces ;

1 calandre ;

1 table à satiner ou lustrer avec des frottoirs de verre ;

1 presse à apprêt ;

Outils pour le gravure des planches, tirés du Locle (gouges, porte-pièces à planter les picots de laiton, limes, marteaux, équerres, etc).

Le tout pour une valeur de 20 à 30 000 francs.

Puis il fallait une certaine étendue de prés pour l'exposition et le blanchiment des pièces.

La force motrice était fournie par une roue d'eau, lorsqu'on disposait d'une chute, ou bien par un manège mis en mouvement par un cheval aveugle ou un bœuf maigre, dont on utilisait la bouse pour la teinture et qu'on revendait avec un gain l'année suivante, après l'avoir engraissé.

Quelquefois, on employait une grande roue dans laquelle on faisait marcher des hommes (1) Ryhiner.

Le capital de roulement nécessaire allait de 50 à 100 ou 120 000 francs.

On visitait les foires de Strasbourg, de Francfort, puis vers la fin du siècle, celles de Beaucaire, Dijon, Autun, etc.

Après cette introduction générale, nous allons maintenant aborder la description et la chronologie des procédés de fabrication des tissus imprimés dans notre région. Nous n'avons pas cru mieux faire que d'utiliser encore la statistique de 1831 du Dr Penot.

En 1868, une réimpression du chapitre XVI de ce précieux travail, intitulé : *Toiles peintes*, a été faite et complétée jusqu'à cette date par Camille Kœchlin, l'éminent chimiste.

Celle-ci avait été tirée à un petit nombre d'exemplaires, aujourd'hui très rares, et nous la reproduisons ici à peu près textuellement. Les seules additions que nous nous soyons permises ont trait à des éclaircissements du texte ou quelques observations nécessaires. Le texte est de Penot. Les notes de Camille Kœchlin sont signées C. K. Les autres sont suivies des initiales de membres du comité de rédaction de l'*Histoire documentaire*.

A la suite du chapitre de la statistique, nous donnerons l'historique de l'indienne de 1830 jusqu'à 1900 et un index chronologique de principaux articles et genres d'impression fabriqués dans le rayon de Mulhouse, pendant XIXe siècle.

Durant cette période tantôt florissante, tantôt bien difficile, le savoir et les efforts des chimistes et des hommes de goût furent souvent mis à l'épreuve. Mais ainsi que l'écrivait Camille Kœchlin « ce qui fut « acquis à notre industrie, grâce à cette exigence et à « cette persévérance qui caractérisent le fabricant alsa- « cien et se personnifient dans les Georges Steinbach, « les Jean Dolfus, les Fritz Wolf, c'est une régularité, « cette sûreté d'exécution secondés non seulement « par l'accumulation de pratique par nos fondateurs, « mais encore par des facilités mécaniques et artis- « tiques dont ces derniers étaient privés. »

(1) Le voyageur J. Chardin (1643, † 1713), célèbre par ses voyages en Perse et aux Indes, dit que les plus belles impressions se faisaient sur la côte de Coromandel. Les Persans qui, pourtant, fabriquaient eux-mêmes, achetaient volontiers aux Indiens leurs marchandises, à cause de leur beauté et de leur bon marché. « Leurs couleurs de teinture étaient plus ou moins vives suivant l'eau qui leur servait à laver. »

(2) Anderson, par exemple, dans son *History of Commerce*, II, p. 159, parle du *Recueil de lettres édifiantes et curieuses* écrites par le Père Cœurdoux, missionnaire à Pondichery (1742), qui y donne en détail les procédés des Indiens pour l'impression des calicots. Voir aussi : *Traité sur les toiles peintes*, par le chevalier de Québelles, Amsterdam, 1760. — L'emploi des moules est ancien et n'est pas d'origine européenne, comme on a pu le croire. On a attribué cette invention à Jean Papillon, de Paris, en 1688, et on a pu voir à l'Exposition universelle de Paris 1900, des planches en cormier gravé, datant de 1709 (collection de M. F. Follot, papiers peints); de plus, il est question d'impression avec moules dans un décret du Conseil de 1523, à Augsbourg (*Biographie de J.-H. von Schüle*). Mais au dire de Baïues, déjà cité, les Chinois se servaient de moules longtemps avant que les procédés d'impression fussent connus en Europe; M. Buckingham (*Travels in Mesopotamia*) a vu des indigènes de la Mésopotamie utiliser aussi de petites formes pour appliquer les couleurs. Chardin écrit que les Persans employaient des moules.

(1) On a remarqué à l'Exposition de Paris 1900 (Toiles peintes, exposition rétrospective) une couverture de lit imprimée par Oberkampf en 1782 (collection Duchâtel) et appelée : « les travaux de la Manufacture ». C'est la reproduction de l'établissement d'Oberkampf, qui représente bien les diverses opérations d'une fabrique de toiles peintes à cette époque.

Le lecteur trouvera plus loin, à leur place dans la nomenclature des établissements industriels, les noms des hommes marquants qui ont servi l'industrie de Mulhouse; mais nous ne tenons à signaler trois personnalités ressortant avec éclat de l'ensemble de leurs confrères, par leurs découvertes remarquables dans la production des couleurs et des procédés: Henri Schlumberger, Camille Kœchlin et son fils Horace, les dignes continuateurs de Dr Kœchlin-Schouch.

Nous n'avons pas craint d'allonger un peu l'histoire des toiles peintes en raison de l'importance qu'a eue cette industrie la plus ancienne du pays après la fabrication des draps La variété et la diversité des éléments de toute espèce qu'elle met en jeu, la quantité de petites industries qu'elle fait vivre, attirent sur elle l'attention et la rendent digne d'intérêt.

A. T.

CHAPITRE PREMIER

Statistique du Haut-Rhin ou historique de l'indienne à Mulhouse jusqu'en 1830.

Par le Dr Penot, revue par Camille Kœchlin, en 1868.

Parmi les causes qui influent le plus puissamment sur la richesse des citoyens et sur la force des empires, sur l'adoucissement des mœurs et sur les commodités de la vie, l'industrie nous paraît occuper le premier rang. S'appuyant à toutes les époques sur la somme de nos connaissances acquises, cette fille du génie créateur de l'homme s'élève au niveau de nos besoins partout où on la laisse jouir d'une entière liberté, sans laquelle tout essor est impossible. C'est surtout chez les nations civilisées, dont les besoins sont en plus grand nombre, où les funestes préjugés d'une aveugle routine ont moins d'intensité, où une libre concurrence ouvre à chacun les routes de la fortune, que, se faisant un point d'appui de toutes les sciences, l'industrie semble pouvoir vaincre tous les obstacles. C'est là que, grande et majestueuse, brillant de tout l'éclat de son feu créateur, elle nous révèle la force et la profondeur de l'intelligence humaine. Occupée sans cesse à perfectionner ce qu'elle a produit, et à produire des merveilles nouvelles, elle s'avance, suivant et dépassant parfois les pas rapides de la science, et semant sur sa route d'innombrables bienfaits.

L'industrie est la reine du monde dont elle a changé la face; c'est elle qui en règle les destinées par la puissance immense qu'elle concède aux peuples policés, dont elle seule fixe les rangs, et par le commerce, dont elle a fait le lien des nations. Qui oserait assigner un terme à la puissance morale et physique de l'industrie sur la civilisation et le bonheur de l'espèce humaine? Établissez une manufacture dans un désert, sur un terrain stérile, sous un ciel malsain, et bientôt autour de ce centre de mouvement, vous verrez se grouper des manufactures nouvelles et s'agglomérer une population qui saura arracher d'abondantes récoltes à une terre avare, et faire succéder une atmosphère salubre à des miasmes pestilentiels.

Mais parmi l'infinie variété de branches dans lesquelles l'industrie se subdivise, il n'en est pas peut-être qui soit plus capable de satisfaire aux nombreux besoins d'une population que la fabrication des indiennes, par le grand nombre de ses ramifications. Les hommes, les femmes, les enfants, ceux qu'une longue étude a préparés à des connaissances profondes de la chimie ou de la mécanique, à la grâce du dessin ou de la gravure, ceux qu'aucun genre d'instruction ne cultiva jamais; tous trouvent dans ces nombreuses manutentions un emploi analogue à leurs facultés intellectuelles et physiques.

L'industrie des toiles peintes, qui semble connue de toute antiquité dans les Indes, ne fut introduite en Europe que vers le commencement du XVIIe siècle (1), et n'y fit d'abord que des progrès très lents. Aussi les toiles des Indes eurent-elles encore longtemps une préférence justement méritée sur les toiles d'Europe, qui ne leur étaient comparables ni par l'exécution, ni par la beauté des couleurs, et jusque vers la fin du dernier siècle (1780), nous ne fournîmes les marchés que de toiles communes, tandis que celles des Indes se payaient très cher et étaient regardées comme des étoffes de luxe. Cependant, un industriel, dont nous ignorons le nom et le pays, avait, dès l'origine, remplacé le long pinceautage des Indes par l'impression rapide des planches en bois, et cette invention, qui a conduit aux planches plates et aux rouleaux, a donné une face nouvelle à l'art qui nous occupe (2).

Les Anglais (3), les Suisses et les Allemands avaient déjà ajouté plusieurs perfectionnements à la fabrication des toiles peintes, lorsqu'elle fut importée en Alsace, Mulhouse, qui a été le berceau de cette industrie dans notre province, tira d'abord de la Suisse ses graveurs, ses imprimeurs, ses pinceauteuses et en général tous ses ouvriers. Mais, bientôt, la population locale se fit à un travail qui venait augmenter ses ressources; et depuis, elle n'a cessé de remplir les nombreux ateliers dont Mulhouse a doté notre département qui en a retiré des avantages incontestables. Les fabriques de Thann, de Cernay, de Wesserling, de Munster, ne furent que de nombreuses succursales, dont Mulhouse fut comme la métropole industrielle. Et ce n'est pas seulement depuis sa réunion à la France que notre ville a vu s'agrandir le rayon de ses ateliers; déjà avant, l'exiguïté de son territoire cessant d'être en rapport avec une population croissante, dont une faible partie se livrait à l'agriculture, les Mulhousiens durent s'établir dans les environs, et y fondèrent une grande partie des établissements aujourd'hui existants dans le Haut-Rhin,

Le Haut-Rhin a longtemps présenté, en effet, presque toutes les conditions locales nécessaires pour favoriser l'industrie des toiles peintes : un grand nombre de torrents et de moteurs hydrauliques; la main-d'œuvre à bon marché; une position topographique et politique qui rendait les débouchés faciles, et l'achat des matières premières peu coûteuse; l'absence des douanes et un faible droit de passe. Malheureusement, au prix toujours croissant du combustible s'est joint, depuis 1814, une situation

(1) Ce renseignement n'est pas exact : voir l'introduction. A. T.

2. M. Forrer dans son ouvrage déjà cité : *Die Kunst des Zeugdrucks vom Mettelalter bis zur Empire-Zeit* (p. 11 et suiv.) donne une traduction de Cennini (XIVe et XVe siècle), et d'un manuscrit de Nuremberg, dans lequel il est question de l'impression des étoffes où se trouvent les recettes pour la préparation des couleurs, la manière de faire les planches d'impression et le mode d'application des couleurs. J. D.

(3) Les Français. A. T.

politique défavorable, comme nous le verrons par la suite.

Tout ce qui se rapporte à l'histoire de la fabrication des toiles peintes dans le Haut-Rhin, peut se diviser en trois époques bien distinctes : la première, partant de 1746, moment de l'importation de cette industrie, et se terminant en 1775, où de grands perfectionnements commencèrent à se faire remarquer ; la seconde comprend les années écoulées entre 1775 et 1800 ; la troisième, de 1800 à 1830, durant les longues guerres de la République et de l'Empire, le système continental et la paix générale, au moment où tous les peuples qui étaient nos tributaires, furent violemment séparés de nous, et que l'Angleterre, jetant dans les balances des marchés de l'Europe tout le poids de ses richesses et de son génie industriel, devint pour nous une rivale puissante et dangereuse, contre laquelle nous ne pûmes lutter avec avantage qu'en perfectionnant sans cesse nos moyens d'exécution, surtout en les rendant plus économiques.

Première époque (de 1746 à 1775)

La première manufacture d'indiennes de ce département fut établie à Mulhouse vers 1746, sous la raison de commerce Kœchlin, Schmaltzer et C^ie^ (1). Cette maison fut en Alsace le berceau de l'industrie cotonnière, dont Mulhouse a toujours été depuis la métropole dans cette province. Les profits considérables que présentait la fabrication des toiles peintes, sa comparaison, tout à son avantage, avec les autres industries du pays, durent bientôt attirer vers elle de nombreux capitaux et provoquer de nouveaux établissements (2). La Société Kœchlin, Schmaltzer et C^ie^ ne dura même que peu de temps, car, au bout de quelques années, tous les associés se séparèrent pour former autant de maisons particulières.

Dès lors, le nombre des établissements s'augmenta successivement, et, déjà en 1768, d'après un règlement fait sous l'intendant d'Alsace De Blair, concernant le canal du Steinbächlein, on comptait quinze manufactures d'indiennes, outre quelques succursales établies dans les vallées des Vosges.

A cette époque, Mulhouse se trouvait au centre du commerce de l'Europe continentale. Il avait pour débouchés la France, l'Allemagne, l'Italie et la Hollande ; il exploita même bientôt les marchés de Leipzig, Francfort, Elberfeld, Bruxelles, etc. Le commerce était libre, et ce n'est qu'à la frontière de France que l'indienne payait un faible droit de 135 fr. par 50 kilos. Mulhouse, quoique ville libre de la Suisse, jouissait des mêmes avantages que l'Alsace et la Lorraine, provinces françaises voisines. Les lignes de douanes se trouvaient alors à Bar-le-Duc et à Saint-Dizier.

A cette position si heureuse pour ses exportations, Mulhouse réunissait toutes les conditions capables de favoriser l'industrie des toiles peintes : le canal du Steinbächlein lui fournissait une eau abondante et pure, conditions indispensables pour la fabrication des indiennes ; la main-d'œuvre y était à bon marché, le combustible abondant et, ce qui n'est pas moins important, il avait une population industrieuse et d'un caractère entreprenant.

Au moment de l'importation de cet art dans le Haut-Rhin, les moyens de fabrication se réduisaient à un petit nombre d'opérations et à quelques procédés que la routine seule avait enseignés, et que des ouvriers suisses et allemands avaient apportés dans nos contrées, car en Europe l'art de fabriquer les toiles peintes avait été importé d'abord en Hollande (1), en Angleterre, en Suisse et en Allemagne.

Les premières impressions de MM. Kœchlin-Schmaltzer furent exécutées en couleurs d'application à l'huile siccative ou au vernis, en dessins à une ou à deux couleurs, sur des toiles très communes qu'on faisait venir de la Suisse. Mais dès la seconde année de leur fabrication, ils apprirent d'un compagnon imprimeur de Hambourg la manière de préparer le mordant d'alumine, dit mordant rouge, qu'ils obtenaient, comme on le fait encore, par l'alun et l'acétate de plomb. Ces fabricants connurent, par la même voie, l'acétate de fer, dit bain noir, dont on se servait pour les mordants noirs et violets, ce qui permit de fixer la matière colorante de la garance par la teinture. Par ces procédés, on obtenait déjà trois couleurs bon teint : le rouge, le violet et le noir, dans toutes leurs nuances. On fit d'abord un secret de la composition de ces mordants, car à cette époque l'emploi du sel de Saturne (acétate de plomb) était loin d'être général, et lorsqu'on voulait composer un mordant rouge, on faisait usage d'un grand nombre de drogues inutiles, dans lesquelles l'alun dominait toujours sur les autres composants, qui étaient ordinairement la soude d'Alicante, le vinaigre, l'arsenic blanc, la litharge, le sel ammoniac, etc. Pour prévenir le coulage qu'aurait occasionné l'excès d'alun contenu dans ces mordants, on ne pouvait imprimer que sur des toiles préalablement engallées. Les fabriques de Mulhouse s'enrichirent encore de quelques procédés tirés des fabriques de la Suisse, et notamment de Neuchâtel, Genève et Bâle, villes dans lesquelles cet art avait déjà fait quelques progrès, et d'où on fit venir des ouvriers de tous genres, tels que graveurs, imprimeurs, pinceauteuses, etc.

Quant aux dessins, ils étaient exécutés par M. Dollfus, peintre, associé de Kœchlin, Schmaltzer. Il est vrai que, pendant quelques années, tout se réduisait à deux ou trois genres, tels que : 1° le *genre surate*, petit dessin à une couleur, violet et noir ; 2° le genre *tapis* et *couvertures de lit* à grands dessins, fond rouge et noir ; 3° plus tard, on fabriqua des mouchoirs *Paillacs* à double face. Le petit nombre de couleurs dont on pouvait disposer, exigeait alors, pour offrir de la variété et de l'agrément, un grand talent de la part du dessinateur ; aussi, à l'époque qui nous occupe, le dessin était la partie la plus importante d'une fabrique d'indiennes.

Il est à peine nécessaire de dire qu'alors tout se faisait à la main, car on ne connaissait, en fait de machines, que le cylindre qui servait soit à préparer les toiles pour l'impression, soit à donner un apprêt à la marchandise finie. Les procédés se réduisaient à peu près aux opérations suivantes : les toiles arrivaient blanchies de la Suisse ou d'Orange. C'est de cette

(1) Les ateliers d'impression de cette manufacture se trouvaient rue de la Loi, dans le local où fut plus tard la fabrique Zindel ; ses ateliers de teinture et de lavage étaient situés au point où le Steinbächlein se déverse dans le Dollergraben, au-dessus du foulon de la ville, et ont formé depuis l'établissement de MM. Schlumberger-Kœnig.

(2) Voir l'introduction. A. T.

(1) En France, en Italie. Voir Introduction. A. T.

ville qu'on tirait les toiles dites cotonnes, tissées en coton et lin. On leur donnait le vitriolage, opération qui consistait à les faire macérer pendant quelques heures dans une eau faiblement aiguisée d'acide sulfurique; puis on les engallait et on les cylindrait pour l'impression du mordant. A cette époque, le dégorgeage par la bouse n'était point connu, et pour enlever de dessus les toiles l'excès de mordant et l'épaississant, on se contentait de les pendre à l'eau courante et de les battre. Plus tard, on porta quelque amélioration à l'opération du débouillisage : les toiles n'étaient plus engallées avant l'impression des mordants; mais après cette impression on les lavait à l'eau courante, puis on les trempait pendant quelques heures dans une légère décoction de noix de galle ou de sumac, et on les dégorgeait au battoir avant de les soumettre à la teinture. On procédait alors à cette dernière opération, après laquelle on dégorgeait de nouveau les toiles au battoir, lorsqu'elles avaient été exposées pendant quelque temps à l'eau courante.

Pour blanchir les parties non mordancées de la toile, qui en avaient même d'autant plus besoin qu'on ne garançait qu'après engallage, on exposait les pièces sur le pré, et on avait le soin de les arroser fréquemment, afin d'accélérer autant que possible le blanchiment au soleil. Cette opération exigeait d'ordinaire deux à trois jours et était la seule qu'on fît subir à la marchandise, les passages au son et au savon n'étant pas encore employés. On conçoit que ce mode de blanchiment n'était guère praticable que par les beaux jours; aussi n'y avait-on recours à peu près que dans la belle saison, ce qui restreignait beaucoup la fabrication. La marchandise étant blanchie, il ne restait plus qu'à lui donner un apprêt au cylindre et à la satiner.

Quelques années plus tard, les procédés s'améliorèrent, et l'art des toiles peintes s'enrichit de quelques couleurs d'enluminage parmi lesquelles on voit figurer le bleu d'indigo, dit bleu de pinceau, où l'indigo désoxygéné par le sulfure d'arsenic se trouvait dissous par la potasse et épaissi en gomme Sénégal. Cette couleur s'appliquait au pinceau, d'où elle avait tiré son nom. On commença aussi alors à employer une espèce de jaune rouille qu'on obtenait avec de l'acétate de fer et qui, appliqué au pinceau sur le bleu, produisait une espèce de vert. C'est à la même époque qu'on introduisit l'usage du jaune d'application obtenu par une décoction de graine d'Avignon et d'alun. Les moyens d'enluminage ainsi augmentés permirent aux dessinateurs de rendre des effets nouveaux, de produire un ensemble plus harmonieux dans les dessins, et augmentèrent beaucoup l'éclat des toiles peintes.

Nous avons déjà eu occasion de voir combien étaient restreints les moyens mécaniques dont pouvaient disposer les fabricants de toiles peintes. Outre que la plus grande partie des machines puissantes aujourd'hui connues n'était point encore inventées, deux causes s'opposaient à l'introduction de celles dont on aurait pu faire usage. La première était le peu de fonds dont pouvaient disposer les maisons de Mulhouse, car la fabrique Koechlin, Schmaltzer travaillait avec un capital de 40.000 fr. La seconde était une prohibition du gouvernement (1). Les lois de la République de Mulhouse s'opposaient à ce que les moulins fussent transformés en usines manufacturières, et les privilèges dont jouissaient les autres industries, surtout les drapiers, empêchaient aussi de convertir leurs foulons en usines.

Les lois mettaient d'autres entraves au déploiement de l'art qui nous occupe. Les fabricants de toiles peintes ne pouvaient pas établir de pinceautages dans la ville, ni même dans les villages français environnants, afin de ne pas augmenter la main-d'œuvre des fileurs en laine. Les lois défendaient aussi aux étrangers de commanditer des établissements de toiles peintes. C'est ainsi que la puissante maison Pourtalès, de Neuchâtel, ne put faire de commandites à Mulhouse, ni obtenir le droit de bourgeoisie, dans le dessein de s'intéresser dans une manufacture de toiles peintes.

En outre, chaque manufacture était tenue de payer au fisc 5 1/2 0/0 des affaires qu'elle faisait. Cependant, les fabricants obtinrent, plus tard, l'exemption de ce droit pour les marchandises expédiées aux foires de Leipzig, etc.

Ces entraves mises à l'industrie des toiles peintes par les lois de la République durent en favoriser l'exportation dans le département du Haut-Rhin et engager même plusieurs fabricants à s'établir dans les vallées des Vosges où ils trouvèrent de grands avantages de localité et toute la liberté nécessaire à leur industrie.

Toiles employées dans la première époque. — Les toiles communes tissées en Alsace ne pouvant pas suffire pour les genres d'indiennes ordinaires, telles que Surate à une couleur, Zuricoise et grands dessins meubles, etc., on en faisait venir une grande quantité de la Suisse. Cependant, vers l'année 1762, on fabriquait déjà en Alsace beaucoup de toiles de la même qualité que les toiles communes de la Suisse, c'est-à-dire des toiles de 16 aunes, à 3/4 de large ou 19 m. 20 sur 0 m. 90 de large. On employait le coton du Levant qu'on faisait filer principalement dans les vallées des Vosges. M. Mathias Risler fut un des premiers qui exploita cette industrie avec succès.

(1) Il y a lieu de faire quelques réserves sur ce point et sur les paragraphes qui suivent : l'auteur n'a pas eu connaissance de certains documents que les recherches ultérieures ont mis entre les mains des érudits. La grande industrie était vue d'un bon œil à Mulhouse, au moins de la part de son gouvernement. Mathieu Mieg (*Relation historique des progrès de l'industrie commerciale*) écrivait en 1823 : « Le tissage de coton n'éprouve aucune gêne à Mulhouse »; et ceci, à propos de l'industrie des toiles peintes : « Tandis que les lois prescrivent des bornes à d'autres entreprises commerciales, il fut laissé à celle-ci une parfaite liberté. »

Voici encore une autre citation, empruntée à un auteur que sa compétence ne permet pas de mettre en doute : « Il ressort, au contraire, très clairement, des *considérants* de tous les décrets restrictifs que nous avons sous les yeux, que nos magistrats ont été bienveillants, paternels, pour l'industrie naissante, mais que les corporations furent loin de l'accueillir avec les mêmes dispositions. Les doléances des industries plus anciennes, leurs réclamations incessantes eurent invariablement le même mobile : la jalousie, l'intérêt conservateur des tribus ou corporations qui se voyaient menacées ou se croyaient atteintes dans leurs droits par les empiètements de *Messieurs les fabricants* (*die fowirenden Herren Fabricanten*) comme les appelait, il y a un siècle, une pétition qui nous est tombée sous la main. » Engel-Dollfus : « Rapport sur un mémoire traitant de l'industrie du coton dans le Haut-Rhin. » *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1862, p. 527).

A. L.

Ces toiles ordinaires se vendaient environ 6 à 10 francs les 16 aunes, soit 26 à 44 centimes le mètre. A cette époque, on imprimait aussi sur toiles mi-coton et lin, fabriquées à Orange, dans les ateliers du pape (1). Plus tard on tira de Zurich des toiles plus fines et de 6/4 de large = 1 m. 80, dont on se servait pour mouchoirs. On achetait ces toiles blanchies.

Vers 1756, la maison Kœchlin, Schmaltzer imprimait à peu près 30 000 pièces de 16 aunes = 576 000 mètres ou 1920 mètres par jour, soit environ 20 pièces actuelles.

Drogues employées. — Le peu de drogues employées à cette époque, étaient : l'alun de Rome ou de Liége, l'acétate de plomb (sel de Saturne), l'acétate de fer, l'amidon, la gomme arabique, la noix de galle, l'indigo, les graines d'Avignon, le vinaigre, la potasse, la chaux, l'orpiment, le sel ammoniac, la poix de Bourgogne et la terre de pipe pour le mastic bleu, et enfin la garance qui était alors l'ingrédient le plus indispensable. Toute la garance venait de Hollande, car ce n'est que vers l'année 1775 que la culture de cette plante fut introduite en Alsace et dans le comtat d'Avignon.

Partie mercantile. — A la première époque, datant de 1746 à 1775, la partie mercantile se réduisait à peu près aux opérations suivantes :

Les toiles suisses déjà blanchies s'achetaient principalement dans les cantons d'Argovie, de Zurich et de Berne (2), à raison, comme on l'a vu, de 9 à 10 francs la pièce de 16 aunes, 3/4 de large, presque toujours au terme de douze mois. Il est vrai que la vente de l'indienne se faisait ordinairement au même terme.

Presque toutes les ventes avaient lieu sur place, principalement pour la consommation de la France et de quelques maisons de Genève qui faisaient le commerce avec l'Italie.

Souvent la marchandise commune se vendait par piles de cent pièces, impression genre surate à une ou à deux couleurs, violet et rouge sur fond blanc. La pièce valait de 18 à 20 francs, soit 1 fr. le mètre. Les toiles des Indes, par le haut prix auquel elles se vendaient alors, n'étaient qu'une marchandise de luxe et d'une faible consommation, tandis que les indiennes communes fabriquées en Alsace et en Suisse se livraient en grande quantité.

Ce ne fut qu'après avoir amélioré leurs procédés et surtout qu'après être parvenus à exécuter des dessins de quatre à cinq couleurs, que les fabricants de toiles peintes du Haut-Rhin commencèrent à fréquenter les marchés d'Allemagne.

Deuxième époque (de 1775 à 1800).

Nous avons vu combien les progrès de l'art furent lents dans la première époque, et le peu de changements avantageux qui s'opérèrent dans la fabrication des toiles peintes. C'est qu'alors une routine aveugle présidait seule à toutes les opérations, si bien qu'il n'y avait pas un seul coloriste ou fabricant qui soupçonnât qu'un mordant à base d'alumine ou de fer était capable de fixer d'autres matières colorantes que celles de la garance. Ce n'est que pendant la seconde époque, de 1775 à 1800 environ, que les progrès devinrent sensibles, et que les indiennes d'Alsace commencèrent à jouir de quelque réputation. Cette amélioration fut peut-être due en partie à la concurrence, le gouvernement français n'ayant commencé que vers 1770 (1) seulement à accorder des privilèges pour l'établissement en France de fabriques de toiles peintes, dont la principale était celle d'Oberkampf à Jouy. Jusque-là, l'Alsace envoyait une grande partie de ses produits sur les marchés de l'intérieur, avec d'autant plus d'avantage qu'il n'existait alors sur le territoire français qu'une seule (2) fabrique d'indiennes, située à *Orange et appartenant au pape* (3). C'est à cette

(1) Voir p. 300, note 3. A. T.
(2) Voir l'Introduction. A. T.

(1) Il faut mettre 1759. (Voir Introduction, p. 286).

(2) Il en est cependant indiqué (d'après les archives de la Chambre de commerce de Marseille), d'autres à Avignon, Marseille, Toulouse et même Pau. — Marseille seul en avait 20, en 1789. Il est dit = vingt fabriques d'indiennes peintes (*sic*). Voir aussi note 3, à la fin).

(3) Des recherches sérieuses faites à Orange et à Avignon, et des renseignements pris auprès des archivistes des deux villes, nous ont prouvé que le pape n'a jamais eu de fabrique de toiles peintes à Orange. L'auteur de la statistique de 1830 a dû faire erreur. Il a peut-être confondu avec Avignon qui a été soumis au Saint-Siège avec le comtat Venaissin jusqu'en 1791, où ils passèrent à la France. Avignon et le comtat ont possédé quelques fabriques d'impression et cette industrie y fut très prospère.

Orange et sa principauté, enclavés dans le comtat Venaissin, ont appartenu librement depuis 1530 à la maison de Nassau dite d'Orange (hollandaise). Le protestantisme y dominait et l'industrie s'y était développée, surtout le tissage.

A la mort du dernier prince de Nassau en 1702, Louis XIV s'empara de la principauté et en expulsa, en 1703, trois mille protestants, dont les biens furent confisqués. (*Histoire des protestants de Provence, du comtat Venaissin et de la principauté d'Orange*, par E. Arnaud. — *Mémoires pour servir à l'histoire des réfugiés français*, par Erman et Réclam déjà cité.) Ces gens se répandirent de côté et d'autre. Nous trouvons, par exemple, dans le livre des bourgeois de Genève, que le 5 mars 1706, on reçoit comme bourgeois Jean fils de feu Jean Pelet d'Orange, manufacturier d'indiennes.

En 1710, une ordonnance condamne le sieur Ginoux à 3000 livres d'amende, pour fabrication clandestine, dans une grange d'Orange, d'indiennes et de toiles peintes. Marchandises et moules brûlés. (Archives de la préfecture de Marseille.)

En 1734, à la demande du Roy qui craignait l'introduction en fraude des toiles peintes du comtat Venaissin, le pape, par un traité de commerce spécial, supprime l'industrie de l'impression dans le comtat, moyennant une indemnité annuelle de 180 000 livres.

Enfin, le 10 juillet 1757, se fonda à Paris une compagnie pour l'établissement d'une manufacture de toiles peintes et imprimées, sous la raison sociale J.-R. Wetter et Cie à Orange. Elle commença par louer pour vingt ans et acheta plus tard une maison où le sieur Wetter transporta le matériel qu'il avait dans sa fabrique de Marseille. Voici les noms des signataires de l'acte de société : Pour moy et pour mon fils, Latour du Pin, Raymond Duly, Faget de Villeneuve, et pour M. de Branay, Jeanson Rondé, Bartet, Régis de Menneville, Barras, Jean-Rodolphe Wetter.

En 1759, Sa Majesté concède à la compagnie un terrain à côté et celle-ci y construit une grande fabrique.

L'établissement ne prospéra pas, et on trouve dans les Archives de Paris, un grand dossier relatif aux difficultés financières qu'eut la manufacture d'Orange avec ses créanciers entre 1763 et 1789. Du reste, c'était, dit une plaidoirie, la plus grande fabrique d'Europe et la mieux installée. En 1764, le stock de marchandises s'élevait à

époque que plusieurs fabricants parvinrent à imiter le genre perse des Indes et même à l'égaler pour l'éclat et la solidité des couleurs : dès lors les toiles des Indes ne se montrèrent plus sur les marchés européens.

La fabrication des toiles peintes, embrassant un grand nombre d'objets, se divisa alors en deux branches bien distinctes. Quelques fabricants, ceux qui possédaient le mieux leur art, exploitèrent l'indienne fine, les schals (1), les meubles riches, etc. D'autres continuèrent à faire des indiennes communes, et durent porter toute leur attention à produire avec le plus d'économie possible, à cause de la grande concurrence qu'ils avaient à soutenir.

C'est essentiellement aux dessinateurs qu'on doit attribuer la faveur dont commençaient à jouir les indiennes d'Alsace sur tous les marchés de l'Europe, tant par le goût des dessins que par l'éclat et la solidité des couleurs. Il faut cependant observer que, dès ce moment, l'indienne fine et les schals devinrent en grande partie des objets de mode, et par là furent assujettis au caprice et à l'inconstance du goût, autant pour le dessin que pour les couleurs; et comme, à cette époque, le coloriste ne pouvait produire que peu de teintes, la plupart tirées de la garance (noir, violet, trois nuances de rouge, jaune, olive, bleu de pinceau), le succès dépendait surtout du talent et du bon goût du dessinateur, qui était l'âme de cette industrie. C'est en effet au talent de ces dessinateurs qu'une fabrique dut le plus souvent sa prépondérance sur les autres, d'autant plus que les genres les plus ordinaires alors avaient presque toujours pour sujet des fleurs naturelles, ce qui nécessitait la coopération d'artistes distingués qu'on payait fort cher. Les dessinateurs les plus renommés de cette époque furent : Portalier, Linguet, Gergonne, Prévôt, Saint-Quentin et Malaine père. Aussi, les toiles de cette fabrication attestent un grand talent chez le coloriste, et surtout chez le dessinateur : on y remarque quelquefois des bouquets et des guirlandes qui imitent parfaitement la nature. Il est vrai que la gravure sur bois s'était beaucoup perfectionnée, ce qui contribua à la netteté des formes et de l'impression. Tout en imitant les fleurs naturelles, on exigeait que toutes les teintes fussent solides. Il était donc indispensable que le coloriste possédât les moyens de nuancer les couleurs par gradations, afin de rendre les dessins sur l'étoffe sans leur faire rien perdre de l'effet et de l'harmonie du sujet. On remarque quelquefois jusqu'à quatre nuances différentes de rouge sur une fleur.

Dès lors, les étoffes perses des Indes ne purent plus rivaliser avec celles de l'Alsace, tant pour le goût des dessins que pour la beauté des couleurs, et surtout à cause de la grande différence des prix, les toiles des Indes résultant d'une fabrication beaucoup plus dispendieuse, puisque toutes les couleurs y étaient appliquées au pinceau. Nous ne devons pas cependant oublier de faire observer ici que toutes les indiennes fines d'Alsace s'imprimaient sur des toiles des Indes.

La prospérité des établissements du Haut-Rhin ne tarda pas à éveiller la jalousie de quelques fabriques d'indiennes qu'on venait de fonder en France, ainsi que d'une Compagnie des Indes établie à Paris vers 1785. Ces différents établissements obtinrent par leurs réclamations un décret qui prohibait l'introduction des toiles étrangères, et comme, à cette époque, l'Alsace et la Lorraine se trouvaient hors de la ligne des douanes, les toiles d'Alsace furent comprises dans cette prohibition. Cependant, les fabricants du Haut-Rhin, voulant parer ce coup qui devait être funeste à leur industrie, envoyèrent à Paris une députation qui obtint la permission d'introduire encore 40000 pièces de toiles peintes. Ce nombre de pièces une fois livré, on ne voulut plus admettre d'autres toiles imprimées que celles qui auraient été livrées par la Compagnie des Indes, ou tissées en Alsace.

Au mois de décembre de la même année (1785), on obtint un exemption de droits d'entrée pour ces mêmes toiles, et, en février 1785, les manufactures de Mulhouse furent assimilées à celles de l'Alsace. Trois années après éclata la Révolution française qui produisit une stagnation générale dans les affaires.

De 1775 à 1800, les perfectionnements apportés à l'art nous occupe, furent assez considérables. Des dessinateurs d'un beau talent et des coloristes habiles, qui s'étaient formés pendant l'époque précédente, contribuèrent pour beaucoup aux progrès de nos manufactures. Mais c'est surtout vers l'année 1780 que plusieurs améliorations notables furent importées par des coloristes (1) sortant de la maison Schule (2), d'Augsbourg, dont les produits servaient alors de modèles dans ce genre de fabrication, tant pour le goût des dessins que pour la pureté et le brillant des couleurs. C'est de ces coloristes qu'on apprit à donner plus de solidité aux rouges de garance, par une addition de craie dans le bain de teinture, et par des avivages ou passages au savon. On apprit d'eux

un million et ne se vendait pas; de là les embarras pécuniaires. Elle comptait alors dans son mobilier industriel « une machine anglaise à planche plate, marchant avec deux planches de cuivre gravées par bordures, une planche pour coins, deux planches pour siège et dossier, un moulin à indigo, des châssis pour plonger les pièces et plus de 4000 planches gravées. »

L'établissement fut acheté en 1774 pour 30000 francs, par MM. Laurent et Rodolphe Wetter frères, qui l'exploitèrent personnellement. MM. Wetter étaient sans doute les fils ou parents de J.-R. Wetter père qui avait une fabrique à Marseille en 1744. (Voir Introduction, p. 206).

La famille Wetter a laissé à Orange des souvenirs encore vivants. La fabrique existe encore ainsi que leur maison d'habitation, où l'on voit un ancien panneau peint à l'huile, représentant le panorama des ateliers de la fabrique, sur les bords de la Meyne, avec un nombreux personnel et les portraits en pied des propriétaires.

Suivant un document des Archives nationales, la direction de la manufacture était, en 1786, entre les mains des sieurs Party frères et Cie. En cette même année, il y avait en France plus de cent fabriques d'impression, sans compter l'Alsace. A. T.

(1) Schal, shawl, orthographe de châle à cette époque. A. T.

(1) Les frères Aubacher ou Amerbacher.

(2) Jean-Henri de Schule, né le 12 juillet 1720, mort dans les premières années du XIXe siècle, a été l'Oberkampf de l'Allemagne. Fils d'un cloutier, il acquit par son travail et son intelligence une grande fortune dans l'industrie des toiles peintes. Il jouit de la distinction de plusieurs cours souveraines. La Chambre des tisseurs d'Augsbourg, où il avait créé sa fabrique vers 1756, n'avait pas hésité à lui donner dès 1758, à lui protestant, un brevet catholique d'imprimeur pour une durée de douze années. Plus tard, il eut de grandes difficultés avec les maîtres tisseurs qui l'accusaient de leur porter préjudice par ses importations en toiles des Indes. Un procès qui lui coûta 300000 florins, dura plusieurs années et se termina par un compromis. (Voir : *Johann Heinrich Edler von Schule*, par Fr. Eug. von Seida, Leipzig, 1805. A.

aussi à débouillir les mordants par des passages en bains de bouse de vache. C'est à cette époque qu'on commença à teindre les jaunes et les olives avec des graines d'Avignon, ce qui fournit les moyens d'obtenir de beaux verts avec du bleu de pinceau, soit en teignant un jaune de graines sur ce bleu d'application. Ce n'est que plus tard, vers 1788, que fut connue la teinture en gaude, qui avait l'avantage de fournir du jaune et de l'olive solides. Quant à la teinture en quercitron, ce n'est que dans les dernières années du XVIII^e^ siècle (1) qu'on commença à l'employer pour les toiles peintes. A cette même époque fut aussi introduite l'impression de plusieurs bleus d'indigo, dits *bleus de porcelaine* ou *bleus faïencés*. On ignore l'origine de ce dernier procédé qui a dû exiger des connaissances chimiques assez étendues de la part de son inventeur.

On teignait aussi alors en cuves bleues d'indigo des fonds bleu clair, en y réservant des objets blancs au moyen d'un mastic composé de poix de Bourgogne, de graisse, de terre de pipe et de gomme. Plus tard, on préparait cette réserve avec vitriol bleu (sulfate de cuivre) et du verdet (acétate de cuivre).

A la même époque, on teignait des fonds noirs, avec des dessins blancs, au bois de campêche. On simplifia la composition des mordants alumineux en retranchant les drogues inutiles à la formation de l'acétate d'alumine.

La gravure sur planches de bois fut aussi portée à un haut degré de perfection. Cependant, afin d'obtenir plus de régularité pour les indiennes fines, on continua à y appliquer au pinceau la plupart des couleurs d'enluminage, comme le mordant pour jaune, l'olive et le bleu de pinceau. Toutefois, lorsqu'il s'agissait de peindre de grandes masses de bleu, on imprimait cette couleur au châssis à canevas.

Vers 1782, on établit la machine à planches plates (2), tant pour imprimer de grands dessins, meubles riches, tentures, etc., que pour le genre dit Camayeux, ramage à une couleur. C'est de là que cette planche reçut le nom de machine à Camayeux. Ce genre d'impression, quoique porté à une grande perfection, ne pouvait rapporter que de grands dessins et était, sous ce rapport, bien inférieur à la machine à planches plates inventée plus tard et qui permettait de rapporter mécaniquement les dessins. Du reste, presque tous les produits tenaient encore aux procédés de l'ancienne fabrication, c'est-à-dire qu'ils se réduisaient à peu près aux nuances que peuvent fournir la garance, la gaude, le quercitron, le bleu de pinceau et le bleu faïencé. Par ces moyens, on pouvait produire du noir, plusieurs rouges, du violet, du puce, du jaune, du vert, du bleu, de l'olive et quelques nuances mixtes. Ce peu de couleurs furent longtemps les seules que le coloriste pût mettre à la disposition du dessinateur pour produire les différents genres.

TOILES EMPLOYÉES A LA DEUXIEME EPOQUE. — L'indienne fine et les mouchoirs-schals, qui formaient la plus importante des impressions d'Alsace, nécessitaient l'emploi de toiles conformes à ces divers genres et surtout sous le rapport de la largeur.

(1) D'après Bancroft, *Englisches Farbeluch*, annoté par le Dr Jæger, 2 vol., Leipzig, c'est en 1797 que l'on commença à employer le quercitron.

(2) MM. Dollfus père et fils et leurs prédécesseurs furent les premiers à l'employer à Mulhouse.

C. K. (Notes inédites.)

On tirait de la Suisse des toiles fines de 6/4 d'aune de large sur 16 aunes de longueur, et qu'on payait 3 francs l'aune. A la même époque on achetait aux Indes différents tissus désignés sous les dénominations suivantes :

Casses..... 3/4, de 16 aunes (1). Il y a en avait de différents degrés de finesse.
Bafftas..... 3/4, de 10 aunes.
Guinées..... 7/8, 28 — 1re qualité, à 3 fr. 15.
Salamburis... 7/8, 14 — à 3 fr.
Emerties..... 3/4, 16 — se vendant de 1 fr. 50 à 2 fr. l'aune.
Sanas fines.... 7/8, de 16 — à 3 fr. 50.
Patenaces.
Hamances.... 4/4, 9 1/2 aunes, à 4 fr.
Mousselines.
Toile de lin.
Batiste en lin.

Les toiles suisses s'achetaient toutes blanchies. Les toiles des Indes arrivaient également blanches, mais avec plus ou moins d'apprêt, dont il était nécessaire de les débarrasser avant de les soumettre à l'impression. A cet effet, on les faisait macérer dans l'eau tiède jusqu'à fermentation, afin de détruire l'amidon ou la farine; après quoi on les foulait et on les vitriolait. Le vitriolage consistait en un passage à l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Les toiles des Indes étaient très estimées pour l'impression. La plus grande partie était fabriquée avec un coton de bonne qualité, dont le fil avait peu de tors, ce qui les rendait très propres à la teinture.

Les toiles des Indes s'achetaient à la Compagnie des Indes, à Londres ou à Paris. La plus grande partie était fournie par des maisons intermédiaires, telles que les maisons Pourtalès, de Neufchâtel, Jean-Frédéric Schmidt, de Francfort, Bidermann et Cie, de Wesserling, etc. C'était aussi à la Compagnie des Indes qu'on achetait les mousselines. En 1786, on en imprimait une assez grande quantité à Wesserling et à Mulhouse.

Mais les avantages que présentaient les toiles des Indes sur celles d'Europe, ne furent pas de longue durée. La filature à la mécanique ayant été inventée en Angleterre vers la fin du XVIII^e^ siècle et importée peu après en France, les toiles des Indes ne purent plus soutenir la concurrence. Toutefois, l'introduction n'en cessa pas d'un coup, parce que d'abord les toiles de fabrication indigène ne purent pas suffire à la consommation. Les fabricants d'indiennes qui n'avaient pas de tissage, continuèrent à employer les toiles des Indes et d'Angleterre jusqu'en 1808, époque à laquelle l'introduction des toiles étrangères fut totalement prohibée. Jusque-là, ces toiles étaient entrées en payant fr. 50 par quintal. Ce droit élevé encourageant la contrebande, il entrait beaucoup de toiles par fraude.

GENRES D'IMPRESSIONS DE 1775 A 1800. — La plupart de ces genres étant imités de ceux des Indes, en portaient généralement le nom et se réduisaient aux suivants :

Surates, petits dessins à une ou deux couleurs garancées, rouges ou violets.

Camayeux, petits dessins à une couleur; ramages légers, imprimés le plus souvent avec une machine à planche plate, dite à Camayeux. La nuance était rouge, violette ou bleu faïencé.

Calancas, genre riche à fleurs (dit genre perse); on

(1) L'aune = 1 m. 50.

y remarquait du noir, du violet, trois teintes de rouge, du vert, du bleu et du jaune.

Cambresines.

Frangipanes, dessins à rayures riches de plusieurs couleurs.

Patenaces, impression d'un dessin rouge avec bleu et jaune. Ce genre exigeait les toiles les plus fines.

Zuricoises, petits dessins à deux couleurs garancées.

Péruviennes, petits dessins miniature serrés, en deux ou trois couleurs, où le noir dominait. Ce genre d'impression servait principalement pour habits et culottes.

Genre bleu porcelaine, composé de deux bleus faiencés.

Meubles riches, dessins à fleurs naturelles, fruits, oiseaux, etc.; impression à la planche de bois.

Meubles riches pour tenture et canapés, dans lesquels le noir et le rouge étaient imprimés à la machine à planche de cuivre. Les autres couleurs s'exécutaient à la planche ou au pinceau. Dès 1785, on avait apporté une grande perfection dans la fabrication de ce genre à Wesserling.

Mousselines. On imprimait principalement sur mousseline des dessins à bouquets et des gerbes, ou mouchoirs longs.

Gilets. On en imprimait avec de petites bordures et vignettes, dont le dessin bordait aussi les poches. On imprimait aussi des sacs à ouvrages sur toiles superlines, en dessins perses riches, où tous les contours des fleurs étaient pinceautés en or ou en argent.

Mouchoirs-schals. Fonds blancs avec bordures et guirlandes à fleurs naturelles, dont l'enluminage se composait ordinairement de noir, de violet, de trois rouges, d'olive, de jaune, de vert, de bleu et de toutes les nuances intermédiaires et composées qui pouvaient résulter de la superposition de ces couleurs.

Mouchoirs fonds anglais. Fonds noirs, bordures et intérieurs à fleurs enluminées riches.

Mouchoirs fonds bronze.

Mouchoirs avec bordures à paysages.

Mouchoirs double-face.

Mouchoirs de poche, genre Paillaca à carreaux et filets imitant le tissu, rouges ou violets de garance.

Mouchoirs-foulards.

Partie mercantile et débouchés. — La position topographique de l'Alsace était alors extrêmement favorable. Cette province formait comme le point central d'un grand rayon de vente, car elle avait pour débouchés presque tout le continent européen. Malheureusement, cette circonstance avantageuse cessa à la guerre de 1789. La France était alors le marché le plus important pour Mulhouse, qui y vendait une quantité considérable de toiles peintes, surtout de mouchoirs-schals, qu'on expédiait dans les départements méridionaux. Ce commerce se faisait généralement par des maisons intermédiaires, mode qui présentait souvent de grands inconvénients par les crédits illimités qu'on faisait à ces maisons. Les fabricants du département faisaient aussi des ventes considérables en Allemagne, en Hollande, en Pologne, en Italie. Ils fréquentaient les foires de Francfort et de Leipzig.

La perfection dans la teinture et le bon goût des dessins qu'on remarquait sur les indiennes fines et les mouchoirs d'Alsace, les mettaient à l'abri de toute concurrence, surtout sur les marchés de France, qui formaient le principal débouché. La fabrique de Jouy était la seule qui pût rivaliser sans désavantage.

Le nombre des manufactures d'indiennes du département était alors de vingt-deux dont cinq ou six seulement exploitaient l'indienne commune. La plupart étaient situées à Mulhouse, Thann, Cernay, Wesserling, Colmar et Munster.

Le produit annuel approximatif de ces vingt-deux fabriques pouvait s'élever à 200 000 pièces, presque toutes de 16 aunes de long sur 3/4 de large (1).

Troisième époque (de 1800 à 1830).

La troisième époque se distingue des deux précédentes par le grand nombre de découvertes et de procédés nouveaux dont la mécanique et la chimie ont enrichi l'art des toiles peintes et les diverses industries qui l'alimentent, comme les filatures, les tissages, la préparation des produits chimiques. Cette époque n'est pas moins remarquable par les cataclysmes politiques qui, plusieurs fois, ont changé la face de l'Europe, étendu ou déchiré le territoire des nations, facilité ou circonscrit les relations des peuples du continent entre eux et avec l'Angleterre, modifié les traités, changé la domination des colonies, porté tantôt en avant, tantôt en arrière les barrières si mobiles des douanes; en un mot, fait varier ou au moins profondément altéré, presque à chaque événement politique, le système de commerce du monde. L'industrie cotonnière a dû, plus que tout autre, subir l'influence de ces bouleversements. Le coton étant devenu l'habillement le plus général de tous les peuples civilisés, tout ce qui se rapporte aux arts de le liler, de le tisser ou de le teindre, a dû prendre une extension proportionnelle à la consommation. Nos ateliers ont été montés de manière à suffire aux immenses demandes qu'ont quelquefois exigées nos nombreux débouchés, et lorsque tout à coup la vente a dû se restreindre à un nombre plus limité de points, il en est résulté un trop-plein et, par suite, une telle dépréciation de la marchandise que plusieurs maisons y ont succombé.

La République, le Consulat, avec leurs guerres continuelles et tour à tour funestes ou heureuses; l'Empire avec ses immenses conquêtes, son système continental et sa chute si prompte; la Restauration avec la paix générale qu'elle nous a procurée, mais avec ses idées étroites et sa haine du libéralisme, ont, à chacune de leurs phases, décidé de la prospérité ou de leur décadence de notre industrie.

Par sa position topographique, l'Alsace a, plus que toute autre province française subi l'influence des événements politiques, s'étant vue tantôt au centre du commerce français pendant le système continental, tantôt sur la limite extrême du même commerce depuis la Restauration.

Jamais peut-être, aucune industrie n'avait fait, en aussi peu de temps, autant de progrès que nous en avons vu faire à l'industrie cotonnière de 1800 à 1830. Durant le système continental, le prix des indiennes était si élevé qu'il suffisait de faire une nouvelle application de couleurs pour vendre un genre avec cent pour cent de bénéfice. Aussi, tous

(1) Ce qui correspond de nos jours à une production d'environ 38 à 39 000 pièces de 100 mètres, soit la production d'une petite fabrique. — Nous avons aujourd'hui des fabriques produisant 150 000 pièces de 100 mètres, soit pour une seule usine environ 3 1/2 fois la production des vingt-deux usines de l'époque. J. D.

les efforts durent se borner alors à créer des genres nouveaux tant pour les couleurs que pour les dessins. Mais si, à cette époque où certains genres se vendaient de dix à douze francs l'aune, le fabricant n'avait qu'à perfectionner ses produits sous le rapport du luxe, d'autres circonstances l'ont obligé depuis à n'avoir pour objet qu'une grande économie dans ses procédés.

Il ne sera pas sans intérêt de présenter ici un court parallèle entre les découvertes faites sous ce rapport, sous le système continental et depuis 1815 par l'Angleterre et la France, les deux plus grandes puissances industrielles et commerciales du monde.

Le système continental, ouvrant pour débouché à la France l'Europe presque entière, dont l'Angleterre était exclue, ces deux grandes rivales durent prendre chacune un essor de nature bien différente. La France devint la puissance prépondérante du continent, tandis que l'Angleterre, avec ses flottes puissantes, s'arrogeait l'empire des mers, perdait notre marine marchande, et annulait notre commerce maritime. Nos manufactures n'eurent à satisfaire que les besoins du continent, dont nos richesses, notre gloire militaire et nos conquêtes avaient augmenté considérablement les marchés. Ce fut alors, comme nous l'avons déjà dit, que les fabriques d'indiennes accrurent surtout leur prospérité avec les étoffes de luxe.

L'Angleterre, au contraire, ne pouvant plus exploiter que les parties les moins civilisées du monde, dut porter son attention à produire des masses et à bon marché; de là, la nécessité pour elle de diminuer considérablement la main-d'œuvre. Aussi voyons-nous que c'est dans les mécaniques surtout que se manifestent ses inventions, et c'est à la nécessité de produire à bas prix qu'on doit au delà de la Manche ces admirables machines qui produisent tant et si bien avec un petit nombre de bras.

Les principales découvertes faites dans les trois royaumes-unis à cette époque, et depuis importées en France, sont : la filature et le tissage mécanique; l'impression au moyen de la machine à planche plate fixe et à rapport; l'impression à la machine à rouleaux de cuivre gravés; la grande perfection portée à l'art de la gravure sur rouleau, au moyen des molettes en acier et du tour à graver.

Mais depuis 1815, la position industrielle de la France a été bien loin d'être aussi favorable pour nous; car dès lors nous avons eu à lutter sur tous les marchés étrangers contre l'Angleterre, dont les marchandises se trouvèrent tout à coup à un prix de beaucoup inférieur au nôtre. Cette circonstance fit naître pour nous la nécessité impérieuse de fabriquer à bon marché, et c'est ce but que tout fabricant, qui entend bien ses intérêts, doit chercher à atteindre. Mais, malheureusement, lorsque de grands établissements sont réduits à ne produire que des marchandises à bas prix, ils ne peuvent se promettre un bénéfice qu'en versant à la consommation des masses de produit. Aussi sont-ils plus que tout autre, livrés aux chances et aux variations continuelles du commerce, et tous les événements politiques importants les exposent à un trop plein.

Si l'Angleterre s'est distinguée par le grand nombre et les merveilles de ses inventions mécaniques, la France l'emporte sur elle par les procédés chimiques, qui ont été portés parmi nous à un point de perfection remarquable. Le premier fabricant d'Alsace qui ait possédé des connaissances chimiques, et à qui l'on doit d'avoir fait sentir à nos industriels le besoin d'étudier cette science, est Jean-Michel Haussman (1). Cela lui procura un avantage immense sur tous ses concurrents, qui n'étaient alors guidés que par la routine et le tâtonnement. Les principales découvertes qu'on vit sortir des ateliers de M. Haussmann sont les suivantes :

1° L'enlevage blanc sur mordants d'alumine et de de fer, porté à un grand degré de perfection. M. Haussmann est le premier qui se soit servi pour cet usage des acides oxalique et tartrique, dont les autres fabricants ne soupçonnaient pas même l'existence.

2° Les belles couleurs d'application préparées au moyen des sels d'étain;

3° Les enlevages colorés;

4° L'application du beau bleu de Prusse par le moyen attribué plus tard à Raymond, c'est-à-dire, en le formant sur toile de toutes pièces, au moyen de l'oxyde de fer et du prussiate de potasse (cyanure ferroso-potassique. Berz);

5° L'usage de l'acétate et du sulfate d'indigo pour les verts pistache ou de Saxe;

6° L'emploi de nitrate de fer pour le noir d'application (2).

(*A suivre.*)

(1) J.-M. Haussmann, né en 1749 à Colmar, mort en 1824 à Strasbourg, avait été destiné à la pharmacie et avait, dans ce but, fait une étude approfondie de la chimie. Entré comme chimiste dans la maison Schulé à Augsbourg (voir p. 302), il avait épousé la fille unique du baron de Schulé en 1770. Après la mort de sa femme en 1772, il retourna à Colmar et fut un des fondateurs en 1775, de la grande maison Haussmann de Logelbach (toiles peintes).

Un médaillon avec son portrait a figuré parmi les bas-reliefs d'hommes célèbres qui ornaient le Palais de l'Industrie, aux Champs-Élysées à Paris, démoli en 1899.

A. T.

(2) A ces six articles appartiennent encore les deux suivants :

7° La chaux reconnue comme élément de composition et de solidité du rouge garance. Ce fut en 1776 que Haussmann ajouta la craie aux garançages, conduit à cette nécessité par la différence des eaux de Normandie avec celles du Logelbach, ces dernières ne lui permettant pas d'obtenir, sans l'addition calcaire, les rouges qu'il teignait en Normandie.

8° L'idée des mordants organiques. En 1810, J.-M. Haussmann publia, t. LXXVI des *Annales de chimie et de physique*, un mémoire ayant pour titre : *Procédé simplifié pour la teinture dite d'andrinople, sur coton et sur lin, par la voie de l'animalisation ou par d'autres enduits glutineux, séreux, caséeux*. Pour favoriser l'adhésion ou l'économie de l'huile et l'alumine, Haussmann proposait : d'imprégner de gélatine et de précipiter en astringeant, ou plutôt : d'imprégner en blanc d'œuf étendu de son volume d'eau ou en blanc d'œuf mélangé de son jaune et sans eau; fixant, dans l'un et l'autre cas, après dessiccation, en eau bouillante. Enfin, il propose encore, comme préparation préliminaire à l'huilage, le lait, répété trois à quatre fois, à la condition de passer, après chaque dessiccation, en eau aiguisée d'acide sulfurique.

Ces enduits fournissent de très belles nuances nankin lorsque les écheveaux sont plongés un temps suffisant en décoction de galle, nuances qui peuvent être rougies à volonté en garance.

Haussmann promet à cette question une suite qui confirmerait les expériences de M. A. Giobert, sur la possibilité d'obtenir des rouges aussi solides que les rouges d'Andrinople, sans avoir recours à une animalisation quelconque.

C. K.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 10 septembre 1902.*

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Alb. Scheurer, secrétaire ; Félix Binder, Paul Dosne, G. Forel, Rob. Hæffely, Aug. Romann, Cam Schœn, Ern. Keller, Alph. Wehrlin, Ch. Vaucher, Ferd. Oswald ; total : 12 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Chlorure de thionyle, son emploi pour la fabrication de l'anhydride acétique. — M. Georges Wyss adresse, sur ce sujet, la lettre suivante au comité :

« Dans son rapport sur la chimie appliquée, paru dans la *Chemiker-Zeitung*, n° 61, de cette année, M. P. Friedländer émet l'idée d'utiliser le chlorure de thionyle pour la fabrication de matières colorantes ou de produits intermédiaires.

« J'ai fait exécuter, en 1893, des essais sur une certaine échelle dans cet ordre d'idée, mais particulièrement en vue d'obtenir à bon marché de l'anhydride acétique, d'après la réaction

$$2NaC^2H^3O^2 + SOCl^2 = 2NaCl + C^4H^6O^3 + SO^2.$$

« Le procédé marche bien, les rendements sont excellents et la dépense est réduite d'environ 300 % sur le procédé classique à l'oxychlorure de phosphore. A l'époque, la consommation de ce produit était sans importance dans l'industrie, mais elle tend à en prendre toujours davantage. Il est juste d'ajouter, pour l'historique de la question, que Heumann et Kœchlin, *Berl. Ber.*, 1883, 1625, avaient préparé d'après ce mode opératoire les chlorures correspondants aux acides butyrique et benzoïque. »

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 8 octobre 1902.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. Alb. Scheurer, secrétaire ; Ch. Brandt, Paul Dosne, G. Forel, Alb. Frey, Rob. Hæffely, Alb. Keller Dorian, Ern. Keller, F. H de Niederhæusern, Emilio Nœlting, Henri Schmid, Cam. Schœn, Aug. ThierryMieg, Ch. Vaucher, Fél. Weber, Alph. Wherlin, Ch. Weiss, Ferd. Oswald ; total : 18 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Blanchiment, liquide proposé par M. Cuénod. — *Rapport de M. G. Jæglé.* — Le rapporteur a reconnu au liquide adressé par M. Cuénod à la Société industrielle les qualités chimiques et physiques annoncées. L'intérêt de ce produit réside surtout dans l'appareil où il prend naissance. Quant à son prix de revient, il ne saurait être déterminé que par des expériences en grand.

Des essais vont être entrepris par M. Jæglé sur un électrolyseur que M. Cuénod consent à établir dans la fabrique de MM. Duméril, Jæglé et Cie, à Vieux-Thann, dans le but de réaliser ces essais.

Réserves azoïques sous bleu d'indigo vapeur. — M. Colli, reprenant les essais de MM. Bloch et Schwartz, remplace le soufre par des acides organiques ou des sels acides susceptibles de neutraliser la soude et d'enlever ainsi au glucose son pouvoir réducteur. Le blanc obtenu n'est pas suffisant. Le procédé suivant donne de bons résultats :

Foulardez en glucose, β-naphtol, soude et *paraseife*, sécher.

Impression d'une réserve faite avec un mélange de soufre précipité, eau de gomme, sulfate d'alumine et solution de diazo.

(Suit la liste des bases essayées).

On imprime ensuite de l'indigo bleu, clair ou foncé épaissi à la soude et british gum. — On vaporise de 15 à 30 secondes.

Les bases qui donnent les meilleurs résultats sont :

Pour orangé : *m.*-nitraniline, *p.*-toluidine xylidine, orange d'azophore MX. ;

Pour rouge : *o.*-anisidine, *m.*-amino *p.*-créso-éthyléther, cumidine β-naphtylamine. Rose d'azophore A ;

Pour brun : Tolidine, benzidine.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Jules Brandt, à Cosmanos.

Enlevages blanc et couleur sur noir d'aniline, bleu marine, bordeaux sur laine (pli n° 665, du 8 août 1891).

Sur noir d'aniline. — M. Jaquet plaque la laine avec une couleur composée de prussiate rouge, chlorate, vanadate, chlorhydrate d'aniline. Après séchage, il imprime une couleur à l'albumine avec blanc de zinc, acétate et hyposulfite de soude. Vaporiser 5 à 10 minutes au Mather-Platt, passer en eau chaude et sécher.

On colore l'albumine avec du sulfure de cadmium, du vert Guignet ou une laque rouge. Le blanc de zinc masque le ton jaune que prend la laine au vaporisage.

Blanc sur marine. — On plaque la laine avec une couleur à l'adragante renfermant : chromotrope, chromate de potasse, cristaux de soude, chlorate de soude, glycérine. On ajoute par lit de couleur environ 6 gr. de bleu soluble (Wasserblau).

Sur ce fond, on imprime un blanc composé de : gomme, blanc de zinc, oxyde stanneux, albumine d'œuf, blanc de zinc, glycérine ; vaporiser et laver.

Blanc sur grenat. — On opère de même pour obtenir le grenat, il suffit de nuancer le marine avec du bordeaux S.

L'examen de ce travail est confié à M. Henri Schmid.

Reserves blanc et couleur sous indigo vapeur. — Pli n° 670, du 12 octobre 1891. — M. Feer imprime sur coton, les éléments destinés à fournir, par vaporisage un savon insoluble sur la fibre. Par exemple, de l'huile ou un autre corps gras, en présence d'acétate de chaux, de baryte, de magnésie, d'étain, de plomb. On vaporise une heure et on passe en cuve d'indigo. Le petit bleu est parfaitement réservé.

L'auteur recommande également l'emploi d'une émulsion de cire dans le borax en solution.

Ces réserves sont épaissies à l'adragante. On peut les colorer en les mélangeant à des couleurs vapeur à l'alizarine, la graine de Perse, etc.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Rob. Bruckmann, chimiste à la Mer-Rouge.

Nitrosométhyldiphénylamine et dérivés. — Pli n° 684 du 9 avril 1892. — MM. Grimaux et Cloëz ont préparé un dérivé mononitrosé de la méthyldiphénylamine donnant une indazine ; un bleu Meldola ; une matière colorante rouge avec la résorcine; une oxazine avec l'acide gallique; des eurhodines avec les métadiamines. Un bleu-vert éclatant (sur soie et sur tannin) résulte de l'action de cette nouvelle nitroso sur le chorydrate de diéthylméta-aminophénol (1).

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Ch. Vaucher.

Chlorate de potasse électrolytique, par M. Terrisse. — Pli cacheté n° 893, du 30 juin 1892. — L'auteur part du chlorure de calcium et du chlorure de potassium (ou du chlorure de sodium pour le chlorate de soude) et soumet les solutions à l'action d'un courant de 5 à 6 volts et de 10 ampères; on chauffe le bain au bout de quelques temps. Le chlorate de chaux formé est chauffé avec du chlorure de potassium ou du sodium pour obtenir les chlorates correspondants.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Acide sulfurique, fabrication au moyen de l'ozone, par M. Terrisse. — Pli cacheté n° 694 du 30 juin 1892.

(1) *Ce travail a été publié en 1897 dans la* R. G. M. C., *p. 65.*

— L'auteur décrit le moyen qu'il emploie pour réaliser l'oxydation de l'acide sulfureux par l'ozone ou l'air ozonisé.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Wyss.

Gravure de 25 hachures au millimètre. — M. Keller-Dorian annonce au comité qu'il est arrivé à produire une gravure comportant 25 hachures au millimètre. Il lui soumet en même temps une molette destinée à réaliser cette gravure dont le degré de finesse n'a jamais été atteint, et des échantillons de satin apprêté avec un rouleau de ce genre et dont l'aspect soyeux est au moins égal à l'effet obtenu par Mommer, dont la patente a donné lieu, récemment, à un procès retentissant.

Congrès international de chimie appliquée. Berlin 1903. — Le comité se fera représenter à ce Congrès par MM. Nœlting et Freyss.

Étude du mordant gras pour rouge turc. — M. de Niederhæusern annonce qu'il est arrivé à mordancer le tissu dans des conditions telles que ce dernier est susceptible de prendre sa charge d'alumine dans un simple bain d'alun.

L'auteur reviendra prochainement sur cette question dont l'étude n'est pas terminée.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

REVUE DES BREVETS

BREVETS ANGLAIS

PRODUITS CHIMIQUES. — Matières premières.

ORGANIQUES. — **Production de nouvelles matières chimiques** [*Bayer*] (E. P. 12421, 18 juin 1901-8 mai 1902). Voy. B. F. 311772, *R. G. M. C.*, **6**, 20.

Nouvelle méthode d'oxydation d'amines aromatiques en vue d'obtenir des dérivés aminohydroxylés [*Vidal*] (E. P. 573, 8 janv. 1902-25 juin 1902). Voy. B. F. 307631, *R. G. M. C.* **5**, 183.

Procédé de purification de l'anthraquinone [*Laddlert & Co Ld and Adolf Driedger*] (E. P. 17635, 3 sept. 1901-17 juill. 1902).

On fait cristalliser l'anthraquinone brut dans l'aniline. Ex. : On dissout à l'ébullition une tonne d'anthraquinone à 92-94 % dans 3 tonnes d'aniline. Les cristaux séparés par refroidissement contiennent 99,8 % d'anthraquinone, on les lave avec 250 k. d'aniline, puis avec 500 k.

Nouveaux composés chimiques à usage photographique [*Bayer*] (E. P. 10721, 23 mai 1901-10 avr. 1902).

On obtient des produits d'addition en faisant réagir en présence d'un dissolvant convenable (eau, alcool, benzène) les amines aliphatiques (mono, di ou triméthylamine) ou cycliques (pipérazine, quinoléine, etc.) sur les composés aromatiques polyhydroxylés (pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone, pyrogallol, etc.)

Produit pour la fabrication de couleurs et des encres [*Félix de Brandel et Armand de Baudry d'Asson*] (E. P. 8923, 30 avr. 1901-24 avr. 1902).

Emploi des huiles minérales lourdes additionnées de mat. color. dérivées du goudron avec ou sans dissolvant.

MINÉRAUX. — **Préparation d'un hydrosulfite de zinc peu soluble et stable** [*Meister*] (E. P. 12510, 19 juin 1901-10 avr. 1902).

45 k. de zinc en poussière sont introduits dans 385 k. de sol. de bisulfite à 40°B. et on fait arriver au fond du liquide, 257 k. d'ac. sulfurique dilué marquant 12°,4B. ou 262 k. d'ac. chlorhydrique à 10 %. On règle la température et l'introduction de l'acide de façon à éviter toute odeur d'ac. sulfureux Le précipité d'hydrosulfite de zinc est filtré, lavé à l'alcool ou à l'acétone et séché dans le vide à une douce température.

Fabrication du chlorure de sulfuryle [*Badische*] (E. P. 12861, 24 juin 1901-24 avr. 1902).

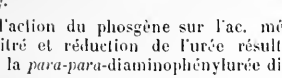
Dans un vase fermé, on dissout du camphre dans de l'acide sulfureux liquide et on introduit la quantité calculée de chlore liquide en refroidissant. La formation du chlorure de sulfuryle est presque instantanée et se reconnait à la diminution de la pression.

On peut remplacer le camphre par de l'acide acétique glacial ou de l'acide formique anhydre.

MATIÈRES COLORANTES.

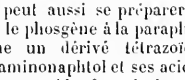
AZOÏQUES. — **Production de nouveaux colorants diazoïques et produits intermédiaires** [*Bayer*] (E. P. 11766, 8 juin 1901-1er mai 1902).

Par l'action du phosgène sur l'ac. métanilique mononitré et réduction de l'urée résultante, on obtient la *para-para*-diaminophénylurée disulfo :



Ce composé qui peut aussi se préparer directement en combinant le phosgène à la paraphénylènediaminesulfo donne un dérivé tétrazoïque qui, copulé avec le $\beta_1\alpha_1$-aminonaphtol et ses acides sulfoniques, en sol neutre ou acide, fournit des nouveaux colorants disazoïques qui teignent le coton non mordancé en nuances rouge à rouge violet, très solides à la lumière.

On arrive aux mêmes couleurs par l'action du gaz phosgène sur les monoazos :



obtenus eux-mêmes avec la paranitranilinesulfonée ou l'acétylparaphénylènediaminesulfonée.

= B. F. 311339.

Acide *p*-chloro-*o*-aminosalicylique et colorants azoïques qui en dérivent [*Badische*] (E. P. 17356, 29 août 1901-19 juin 1902). Voy. B. F. 314134, *R. G. M. C.*, **6**, 173.

Colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre et matière première employée [*Badische*] (E. P. 16811, 21 août 1901-19 juin 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 313671.

Fabrication d'une matière colorante diazoïque pour laine [*Meister*] (E. P. 16957, 23 août 1901-17 juill. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 49, B. F. 313748.

Acide *p*-chloro-*o*-aminophénolsulfonique et colorants azoïques dérivés [*Act. Gesell.*] (E. P. 11753, 8 juin 1901-17 avril 1902). Voy. B. F. 311700, 311889 et 311963, *R. G. M. C.*, **6**, 20 et 21.

Production de nouvelles matières colorantes [*Bayer*] (E. P. 11839, 10 juin 1901-17 avr. 1902). Voy. B. F. 311542, *R. G. M. C.*, **6**, 21.

Production de colorants monoazoïques pour mordants [*Act. Gesell.*] (E. P. 138863, 8 juill. 1901-24 avr. 1902). Voy. B. F. 312496, *R. G. M. C.*, **6**, 21.

Fabrication de matières colorantes directes pour le coton [*Act. Gesell.*] (E. P. 13377, 1er juill. 1901-8 mai 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 21, B. F. 312290.

Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de 1. 4. naphtylènediamine 6 ou 7 sulfo [*Cassella*] (E. P. 14735, 19 juill. 1901-29 mai 1902) Voy. B. F. 312373, *R. G. M. C.*, **6**, 21.

Production d'un colorant diazoïque pour mordants [*Act. Gesell.*] (E. P. 12591, 20 juin 1901-17 avr. 1902). Voy. B. F. 311963, *R. G. M. C.*, **6**, 21.

Fabrication de l'acide diamino parahydroxybenzylsulfo et de matières colorantes dérivées [*Badische*] (E. P. 15678, 2 août 1901-19 juin 1902).

On dinitre l'acide *para*-hydroxybenzylsulfo (*Annalen der Chemie*, vol. 221, p. 221) en solution sulfurique (de — 5° à 15°), et isole le sel de calcium et le réduit avec du fer de l'ac. acétique dilué. On tétrazote le nouvel acide diaminé et ajoute la solution tétrazoïque à une sol. alcaline de 2 mol. de β-naphtol, et chauffe 10-12 heures à 40-50°. On filtre le colorant disazoïque précipité, lave à l'eau froide et purifie si l'on veut par dissolution dans l'eau chaude et précipitation avec Na_2CO_3. La couleur teint la laine en brun-violet qui devient noir-bleu par chromatage et violet-rouge par l'action du sulfate de cuivre ; les teintures unissent bien et sont solides au savon, à la lumière et au foulon.

En combinant le tétrazoïque avec le sel R, on a un violet noirâtre, bleu noirâtre par chromatage ; la *méta*-phénylènediamine donne un brun-jaune, rouge-brun par $CuSO_4$ et brun noirâtre par chromatage ; avec une mol. de β-naphtol et 1 mol. d'ac. naphtionique, la couleur obtenue teint la laine en rouge-brun, noir par chromatage et violet par $CuSO_4$.

Fabrication de matières colorantes monoazoïques et produits intermédiaires [*Badische*] (E. P. 20551, 14 oct. 1901-17 juill. 1902).

Ce brevet comprend le B. F. 315932, (*R. G. M. C.*, **6**, 172), c'est-à-dire le remplacement par OH des groupes nitro de la **2**. nitraniline **4** sulfo, diazotée et de la **2** : **4** dinitraniline diazotée sous l'action de l'acide acétique sur les diazos ou les nitrosamines.

Le brevet anglais comprend en outre la préparation du **1** : **2** : **4** trichloro, **3** amino-benzène **5** sulfo par sulfonation, puis nitration et réduction du trichlorobenzène. Par l'action de l'acétate de sodium sur le diazo de la trichloranilinesulfo un Cl est remplacé par OH et le diazoïque de l'aminodichlorophénolsulfo formé fournit des colorants azoïques qui peuvent être chromatés après teinture et fournissent des nuances très solides.

INDIGO. — **Procédé pour purifier l'indigo brut** [*Meister*] (E. P. 19663, 2 oct. 1901-31 juill. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 173, B. F. 314681.

Fabrication du phénylaminoacétonitrile, de ses homologues et de ses produits de substitution [*Meister*] (E. P. 19998, 7 oct. 1901-31 juill. 1902). Voy. B. F. 314860, *R. G. M. C.*, **6**, 173.

Préparation de l'indoxyle et de ses homologues [*Meister*] (E. P. 16875, 22 août 1901-3 juill. 1902).

= add. du 22 août 1901 au B. F. 312763 [*Rosler*] *R. G. M. C.*, **6**, 49.

Dérivés monoacidylés de l'acide indoxylique et de l'indoxyle [*Badische*] (E. P. 9774, 10 mai 1901-17 avr. 1902). Voy. B. F. 311569, *R. G. M. C.*, **6**, 22.

Composés halogénés de l'indoxyle et indigo [*Badische*] (E. P. 11358, 3 juin 1901-3 avr. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 22, B. F. 311536.

Procédé pour la fabrication d'un produit de réduction de l'indigo [*Meister*] (E. P. 13378, 1er juill. 1901-24 avr. 1902). Voy. B. F. 312469, *R. G. M. C.*, **6**, 23.

Production d'indigo en partant de l'indol [*Badische*] (E. P. 9613, 8 mai 1901-27 févr. 1902) Voy. B. F. 310880, *R. G. M. C.*, **6**, 276.

Fabrication de matières premières pour la production de l'indigo [*Badische*] (E. P. 16420, 15 août 1901-17 juill. 1902).

On prépare les nitriles des glycocolles par l'action du cyanure de potassium sur les composés bisulfitiques des produits de condensation de la formaldéhyde avec des corps aromatiques aminés (aniline, ac. anthranilique, α et β-naphtylamines).

Le nitrile du phénylglycocolle se sépare sous forme d'huile quand on maintient environ 2 h., à 40°-50° une sol. de 70 p. de cyanure de potassium dans 1000 p. d'eau dans laquelle on a introduit 209 p. du composé bisulfitique de l'anhydroformaldéhydeaniline.

Nitrile de l'α-naphtylglycocolle. — On fait une pâte avec 143 p. d'α-naphtylamine, 1300 p. de sol. aq. de SO^2 à 3 % et ajoute un mélange de 79 p. d'aldéhydoformique (39 %) avec 300 p. de sol. de bisulfite de sodium (40 %) en refroidissant à 10° C, le composé bisulfitique qui se sépare, lavé à l'eau, est mis en pâte avec 500 p. d'eau; on y ajoute une sol. de 70 p. KCN et digère au b.-m., jusqu'à ce que l'huile qui se sépare n'augmente plus de volume. Cette huile, formée par le nitrile de l'α-naphtylglycocolle pratiquement pur, se solidifie par refroidissement.

Production de l'indigo sous forme facile à transporter et emmagasiner [*Badische*] (E. P. 1789, 22 janvier 1902-17 juill. 1902).

Pour obtenir l'indigo sous une forme qui permette son emploi immédiat pour monter une cuve, on mélange la pâte d'indigo avec de l'amidon et sèche lentement. On peut aussi mélanger l'indigo en poudre fine avec de l'amidon ou des corps qui agissent d'une manière analogue, comme le Kieselguhr, le tripoli, la magnésie, l'argile, le talc, la craie ou de la poudre laminaria (obtenue en séchant certains varechs comme le *Laminario blousomi*) avec ou sans liant tel que la dextrine, le gypse.

(Voir B. F. 317926, p. 296).

ACRIDINE. — **Fabrication de matières colorantes jaunes à jaune-orangé de la série de l'acridine** [*Meister*] (E. P. 25009, 7 déc. 1901-17 avr. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 173, B. F. 316721.

Production de colorants nouveaux de la série de l'acridine [*Cassella*] (E. P. 15064, 24 juill. 1901-29 mai 1902). Voy. B. F. 312771, *R. G. M. C.*, **6**, 22.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Préparation de nouvelles matières colorantes basiques** [*Bayer*] (E. P. 16417, 15 août 1901-3 juill. 1902). Voy.add. du 12 août 1901 au B. F. 308033, *R. G. M. C.*, **6**, 50.

Production de nouveaux colorants de la série du triphényl et du diphénylnaphtylméthane [*Act. Gesell*] (E. P. 16173, 15 août 1901-19 juin 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 51, B. F. 313500.

Fabrication de dérivés de la rhodamine [*Meister*] (E. P. 12272, 14 juin 1901-10 avr. 1902). Voy. B. F. 311815, *R. G. M. C.*, **6**, 21.

GALLOCYANINES. — **Fabrication de nouveaux dérivés des gallocyanines** [*Durand, Huguenin*] (E. P. 4550, 22 févr. 1902-24 avr. 1902).

Application aux gallocyanines sulfonées ou non résultant de la condensation de la nitrosoalcoylbenzylaniline sulfonée, et de la nitrosodiphénylamine avec l'ac. gallique et ses dérivés, des procédés de l'E. P. 6055[98] (action de l'ac. sulfureux ou de sulfites).

Fabrication de nouvelles leucogallocyanines [*Durand, Huguenin*] (E. P. 4551, 22 févr. 1902-3 avr. 1902).

Action des agents réducteurs selon le procédé de l'E. P. 21415[98] aux gallocyanines sulfonées ou non, dérivées de la nitrosoalcoylbenzylanilinesulfo et de la nitrosodiphénylamine.

Fabrication de nouveaux leucodérivés de gallocyanines [*Durand, Huguenin*] (E. P. 4552, 22 fév. 1902-7 mai 1902).

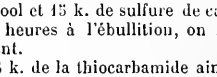
On condense avec la résorcine, les gallocyanines obtenues avec la nitrosoalcoylbenzylanilinesulfonée ou les gallocyanines obtenues par sulfonation des produits de condensation de la nitroso diphénylamine avec l'ac. gallique ou ses dérivés.

La gallocyanine formée par l'ac. nitrosoéthylbenzylanilinesulfonique et l'ac. gallamique condensée avec la résorcine engendre une matière colorante qui teint les fibres mordancées au chrome, en nuances bleu pures.

(Voir B. F. 318739, p. 296).

COULEURS SOUFRÉES. — **Matière colorante bleue et produit intermédiaire** [*Kalle*] (E. P. 19332, 27 sept. 1901-31 juill. 1902).

24 k. 3 du produit de réduction partielle de la dinitro-oxydiphénylamine :



200 l. d'alcool et 15 k. de sulfure de carbone sont chauffés dix heures à l'ébullition, on filtre après refroidissement.

On ajoute 5 k. de la thiocarbamide ainsi préparée dans une sol. de 16 k. de S dans 40 k. de sulfure de sodium à 110-115°, on monte à 145° et maintient trois heures.

La couleur teint directement le coton en bleu-gris, qui, par l'eau oxygénée ou exposition à l'air, devient bleu pur, encore plus intense par l'action ultérieure du tétrachlorure d'étain.

Préparation de matières colorantes brunes [*Vidal*] (E. P. 569, 8 janv. 1902-27 fév. 1902).

Action d'une solution de soufre dans la soude caustique sur le dinitrobenzène (**1. 3**), le dinitroluène (**1. 2. 4**), ou le dinitronaphtalène (**1. 5**), et traitement des produits obtenus par le sulfure de sodium à 250° C.

Fabrication d'indophénols soufrés [*Soc. Ind. chimique Bâle*] (E. P. 9968, 30 avr. 1902-19 juin 1902).

Pour séparer les couleurs formées en solution alcoolique sous pression dans l'E. P. 5385[00] on

distille l'alcool et ajoute, au résidu, du carbonate ou du sulfate de soude anhydre pour obtenir une masse solide.

Fabrication d'indophénols soufrés [*Soc. Ind. chimique Bâle*] (E. P. 9969, 30 avr. 1902, 19-juin 1902.

On chauffe à reflux ou sous pression, à 120-130°, l'indophénol formé par l'aminodiméthylaniline ou son thiosulfonique et le phénol avec une solution de soufre dans le sulfure de sodium.

Fabrication de colorants permanents contenant du soufre [*Weiler-ter-Meer*] (E. P. 15708, 3 août 1901, 19 juin 1902). Voy. B. F. 313052, *R. G. M. C.* **6**. 50.

Production de colorants bleus directs pour le coton [*Act. Gesell*] (E. P. 17564, 2 sept. 1901-17 juill. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 50, B. F. 313947.

Colorant vert pour le coton [*Badische*] (E. P. 14669, 18 juill. 1901-24 avr. 1902). Voy. B. F. 312573, *R. G. M. C.*, **6**, 22.

Colorants bleus contenant du soufre dérivés de *p.*-mono alcoyl *p.*-oxydiphénylamines [*Cassella*] (E. P. 7919, 17 avr. 1901-27 févr. 1902). Voy. B. F. *R. G. M. C.*

Matières colorantes teignant directement le coton en noir [*Badische*] (E. P. 11624, 6 juin 1901-17 avr. 1902).

Si l'on ajoute du cuivre métallique ou un sel de cuivre à la fusion de l'*ortho*-hydroxy-ortho-para-dinitrodiphénylamine avec du soufre et du sulfure de sodium (E. P. 20942^{99}), on obtient un colorant qui teint directement le coton en nuances plus ou moins noires très solides au lavage.

= B. F. 311438.

Production d'un colorant noir contenant du soufre [*Badische*] (E. P. 18897, 21 sept. 1901-17 juill. 1902).

Si l'on ajoute du cuivre divisé ou un sel de cuivre à la fusion du para-hydroxy-orthoparadinitrodiphenylamine, on obtient un colorant différent de celui de l'E. P. 25234^{97}, le nouveau colorant est insoluble dans l'alcool, ne bleuit pas par l'eau oxygénée et donne directement sans chromatage des teintures noires ou noir verdâtre très solides au lavage, et différentes de celles du colorant obtenu en l'absence de cuivre même après l'action d'un sel de cuivre sur la fibre teinte.

= B. F. 313773.

Production d'un colorant noir soufré [*Badische*] (E. P. 17273, 28 août 1901-2 juill. 1902).

Condensation, en solution alcoolique, en présence d'acétate ou de carbonate de sodium du nitrosophénol ou du nitroso-ortho-crésol avec le dinitrochlorobenzène **1. 3. 4** et fusion des produits de condensation avec du polysulfure de sodium.

On peut remplacer dans la fonte, le produit de condensation par un mélange équimoléculaire de *para*-aminophénol et de dinitrophénol.

= B. F. 313902.

Production de matières colorantes contenant du soufre [*A. Meyenberg, René J. Lévy et Clayton*] (E. P. 11163, 30 mai 1901-3 avr. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 212.

Matière colorante bleue à l'acide de la *para*-aminopara oxydiphénylamine [*Meister*] (E. P. 14081, 10 juil. 1901-15 mai 1902).

On dissout 1 p. *p.*-amino-*p.*-oxydiphénylamine dans 1 p. d'eau et 0,6 p. de lessive de soude à 33°B., on ajoute à une sol. de 3 p. de sulfure de sodium dans 9 p. d'eau et élève la temp. d'ébullition à 125° par évaporation. Puis, on introduit 2 p. de soufre, chauffe 10 h. à reflux et dilue le tout avec 5 p. d'eau acidulée par H^2SO^4, filtre etc., précipité verdâtre du leuco. On le dissout dans un peu d'eau chaude avec 2, 3 p. de lessive de soude 25°B. et précipite le colorant par insufflation d'air. Le colorant teint, en bain de sulfure de sodium ou d'hydrosulfite, en nuances bleu-indigo qui deviennent très solides au lavage, par traitement avec les sels de cuivre.

Préparation de colorants bleus au moyen de diafcoylaminoxydiphénylamines [*Cassella*] (E. P. 7726, 15 avr. 1901-10 avr. 1902). Voy. add. du 28 mars au B. F. 303524; *R. G. M. C.*, **6**, 22.

Fabrication de matières colorantes contenant du soufre [*Kalle*] (E. P. 16592, 17 août 1901-19 juin 1902).

On condense la nitro-amino-*p.*-oxydiphénylamine (p. de f. 204-205°) formée par réduction partielle de l'*orthopara*-dinitro-*para*-oxydiphénylamine avec le **1. 3.** dinitro **4.** chlorobenzène et fond le produit résultant avec du sulfure de sodium et du soufre. La couleur donne, sur le coton non mordancé, des nuances bleu d'acier.

NAPHTALÈNE. — **Nouvelles matières colorantes dérivées de la naphtopurpurine** [*Bayer*] (E. P. 17807, 5 sept. 1901-17 juill. 1902). Voy. add. du 6 sept. 1901 au B. F. 243315, *R. G. M. C.*, **6**, 193.

ANTHRACÈNE. — **Production d'un colorant bleu et d'un colorant jaune de la série de l'anthracène et leur emploi en teinture** [*Badische*] (E. P. 24354, 29 nov. 1901-13 mai 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 193, add. du 6 et du 19 déc. 1901 au B. F. 309503.

Production de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'anthracène [*Bayer*] (E. P. 15682, 2 août 1901-29 mai 1902). Voy. B. F. 313124, *R. G. M. C.*, **6**, 48.

Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène [*Meister*] (E. P. 7541, 12 avr. 1901-27 févr. 1902). Voy. B. F. 309772, *R. G. M. C.*, **5**, 275.

Principes colorants et colorants sulfonés, dérivés de la méthylanthraquinone halogénée [*Badische*] (E. P. 9694, 9 mai 1901-3 avr. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **5**, 277, B. F. 311103.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Produit pour la teinture de l'indigo en cuve [*A. W. Playne, L. W. Macdonald*] (E. P. 19312, 27 sept. 1901-31 juill. 1902).

On monte la cuve d'indigo avec une pâte homogène, obtenue en moulant ensemble 20 p. d'indigo naturel ou artificiel déjà très fin, 10 p. de glycérine

et 70 p. d'eau. Les cuves ainsi montées donneraient à poids égal d'indigo des nuances plus uniformes et plus intenses que les cuves montées avec l'indigo seul.

Méthode d'enlevage des tissus textiles teints *Knecht et Peter Spence and Sons Ld* (E. P. 9847, 13 mai 1901-13 juin 1902).

Emploi de sels titaneux pour l'enlevage des tissus teints avec les couleurs azoïques ; le procédé serait plus rapide et plus efficace qu'avec les sels d'étain.

Ex. : *Enlevage blanc sur benzopurpurine 4B.* — On imprime le tissu teint avec une couleur formée de sesquichlorure de titane épaissie avec de la british gum très calcinée (environ 0,1 à 5 p. de sesquichlorure de titane pour 100 p. de couleur). On sèche, vaporise deux minutes, lave et sèche.

Enlevage rouge sur vert diamine. — On imprime avec couleur composée de 2 p. en poids de sesquichlorure de titane, 12 p. d'acétate de sodium, 6 p. d'ac. citrique, 1 p. de safranine et 100 p. d'épaississant à la british gum. On termine comme dans l'exemple précédent.

Appareil pour teindre, blanchir, mordancer, laver et sonmettre à d'autres traitements analogues les matières textiles *Paul Schirp* (E. P. 12510, 2 juin 1902-17 juill. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 197, B. F. 315137.

Procédé d'impression à l'aide des colorants sonfrés *Bayer* (E. P. 21272, 23 oct. 1901-28 août 1902). Voy. B. F. 315239, *R. G. M. C.*, **6**, 202.

Impression sur fibres végétales des colorants dérivés de la β-aminoanthraquinone *Badische* (E. P. 16901, 22 août 1901-25 juin 1902). Voy. B. F. 313772, *R. G. M. C.*, **6**, 51.

Production d'un noir ne virant pas au vert et obtenu par oxydation ou par vaporisage *Meister* (E. P. 15062, 24 juill. 1901-15 mai 1902). Voy. B. F. 313035, *R. G. M. C.*, **6**, 51.

La base pour noir diphenyl I qui se trouve dans le commerce est formée par de la para-aminodiphénylamine.

Production des réserves sous indigo avec blanchiment du fond réservé *Badische* (E. P. 16421, 13 août 1901-15 mai 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 52, B. F. 313926.

Procédé pour faire des réserves sur les tissus teints avec les colorants soufrés *Cassella* (E. P. 12540, 19 juin 1901-24 avr. 1902). Voy. *R. G. M. C.*, **6**, 23, B. F. 311644.

Teinture de matières colorantes bleues soufrées *Badische* (E. P. 12327, 17 juin 1901-17 avr. 1902).

On réduit modérément la mat. color. formée par la fusion des indophénol-thiosulfoniques, au moyen de sulfure de sodium, de sulfhydrate de sodium ou d'un mélange de glucose et de soude caustique. La teinture du coton s'effectue à la température ordinaire avec addition de sel ou de carbonate de sodium. Par ex., 100 p. de coton sont teints pendant 1 heure à 20-25° dans un bain monté avec 3 p. de couleur, 10 p. de sulfure de sodium crist., 50 p. de sel et la quantité d'eau nécessaire.

On peut aussi réduire plus énergiquement la mat. color. bleue et alors teindre, avec le leuco en cuve, les fibres animales ou végétales. *Pour teindre le coton*, dissoudre 3 p. du colorant avec 12 p. lessive de soude (18 1/2 % NaOH) et 3 p. Na^2CO^3, ajouter 100 p. huile pour rouge F et verser dans 1000 p. sol. contenant 23 p. d'une sol. d'hydrosulfite de sodium à 10 %, teindre le coton comme d'habitude en cuve.

Pour teindre la laine, on dissout 2 p. de couleur au moyen de 3 p. 1/2 de soude caustique (18 1/2 % NaOH), 1 p. 1/2 Na^2CO^3 et 60 p. huile pour rouge F et verse dans 1000 p. d'eau froide contenant environ 16 p. d'une sol. d'hydrosulfite de sodium à 10 %. On teint dans cette cuve comme d'habitude, à environ 40°, rince et acidifie si nécessaire.

Les teintures sont peu altérées par l'action des peroxydes ou des sels métalliques, elles verdissent par l'action de la paranitraniline diazotée. Les teintures sur la laine sont très solides au foulon.

Procédé de teinture et de tannage simultanés *Lepetit, Dolfus et Ganser* (E. P. 14516, 15 janv. 1901-16 juill. 1902).

Par un choix convenable de sels de chrome et de matières colorantes, on peut effectuer simultanément dans un même bain, le tannage et la teinture des peaux.

Ex. : *a*. Dissoudre 20 k. alun de chrome et 20 k. hyposulfite de soude dans 100 l. d'eau, ajouter 300-500 gr. HCl 20° B, laisser déposer 3 à 5 jours. Additionner d'une sol. de campêche (5-6° B) oxydée au préalable avec du bichromate et un acide. Pour le tannage et la teinture combinée, on dilue 1 l. de la sol. résultante avec 10 l. d'eau pour commencer, puis on continue d'ajouter de la sol. jusqu'à ce que le bain marque 4-5° B. Le cuir obtenu est d'un beau noir-bleu, et devient noir pur par l'action de sol. diluées de bichromate de potasse.

b. A une sol. de sel basique de chrome (sulfate, chlorure ou sulfite), on ajoute une petite quantité d'un extrait tannant qui ne forme pas de précipité avec le sel de chrome, puis une solution aqueuse de substitut d'indigo, de noir naphtol, d'orangé II B, de jaune naphtol S, etc.

On peut remonter et varier les nuances par l'application ultérieure de couleurs basiques.

Procédé pour la production de couleurs solides sur cuir ou autres substances par l'emploi de sels de titane combinés aux substances tannantes ou avec les couleurs à mordants *Carl Dreher* (E. P. 9556, 8 mai 1901-1er mai 1902).

Les actions successives et répétées de sol. de sels de titane et de tannin, sur les peaux, donnent des nuances profondes et très solides. A la place du tannin, on peut employer : fustet, campêche, bois rouge, alizarine, qui forment avec les sels de titane des laques colorées. La teinture se fait à froid ou à température modérée, tandis que la laine mordancée avec des sels de titane fixe les couleurs à mordant à l'ébullition seulement.

On accélère la formation des laques de titane par l'addition de composés alcalins (alcalis, carbonates alcalins, silicate, phosphate, borax, aluminates, stannates) ou de sels alcalins d'acides faibles ne dissolvant pas l'oxyde de titane (sulfites, hyposulfites, chromates, sulfocyanates, ferrocyanures, ferricyanures, chlorates, acétates, formiates, salicylates, acides gras, sels sulfoniques de phénols, etc.).

Exemple de teinture du coton. — On mordance le coton avec 10 % de son poids de tannin et 5 % d'acétate d'alumine et teint soit à froid, soit au bouillon :

1° Pour un jaune-orangé vif, dans un bain contenant : 10 % d'extrait de fustet et 5 % d'oxalate de titane et de potasse ;

2° Pour produire un brun-rouge, on emploie 10 % d'extrait de bois rouge et 5 % d'oxalate de titane et de potasse.

Pour la mi-soie, on teint à l'ébullition que l'on prolonge un peu plus longtemps que pour le coton seul.

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

ORGANIQUES. — **Procédé de traitement du gaz de houille pour la fabrication des sulfocyanures** [*The British cyanides Co Ld*] (B. F. 318553, 10 fév.-18 oct. 1902).

Fabrication d'éther composé de paracrésol et d'acide oxalique et séparation du paracrésol et du métacrésol [*Rud. Rütgers chemische Fabrik für. Theerproduket*] (B. F. 317512, 3 janv.-8 sept. 1902).

Le paracrésol forme avec l'acide oxalique un éther cristallisé tandis que dans les mêmes conditions, le métacrésol n'en donne pas. Il suffit de chauffer, au bain-marie, le mélange de crésol avec 1/10 de son poids d'acide oxalique. Quand tout le dernier a disparu, on laisse refroidir l'éther cristallisé, on le séparera par filtration.

Acides obtenus de l'heptine, de l'octine et de leurs dérivés [*Mourcu*] (add. du 16 janv.-7 oct. au B. F. 306619 du 26 déc. 1901).

Fabrication de composés à base de nitrocellulose et de caséinates insolubles imitant l'ivoire, l'écaille, etc. [*Franquet*] (B. F. 317607, 7 janv.-17 sept. 1902).

Utilisation de l'essence de térébenthine, transformée en un corps solide, capable de remplacer le camphre dans ses diverses applications industrielles et notamment dans les fabrications de celluloïd [*Magnier et Brangier*] (B. F. 317804, 15 janv.-27 sept. 1902).

Fabrication de l'acide anthranilique [*Cie parisienne*] (B. F. 318105 du 24 janv.-4 oct. 1902).

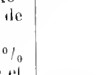
En faisant digérer en solution aqueuse à 15° C, l'anhydride phtalique et l'hydroxyl-amine, on a la phtalhydroxylamine qui, bouillie en solution aqueuse avec 2 mol. d'alcali fournit l'acide anthranilique avec un bon rendement.

Fabrication d'acide acétique et d'autres acides du groupe des acides sébaciques [*Von Hochstetter*] (B. F. 318710, 15 fév.-21 oct. 1902).

On fait passer, sur les sels des acides organiques, des acides minéraux à l'état gazeux, à une température dépassant le point d'ébullition des acides à fabriquer.

Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone [*F. Bayer*] (B. F. 318496, 7 fév.-17 oct. 1902).

L'anthraquinone disulfonique :



chauffée cinq heures, à 190°, avec une solution d'ammoniaque, à 20 %, remplace d'abord un groupe SO^3H par NH^2 et donne une amino-anthraquinone sulfonique différente de celle obtenue par sulfonation de la β-amino-anthraquinone, en ce qu'il teint la laine en orangé vif au lieu de la teindre en jaune.

En prolongeant le chauffage huit heures, on a la 2.6. diamino-anthraquinone, prismes rouge-brun, fondant à 310-320 C. en noircissant.

MINÉRAUX. — **Procédé pour la fabrication d'anhydride sulfurique d'après le système de contact** [*Compagnie parisienne*] (B. F. 318770, 17 fév.-25 oct. 1902).

Emploi comme agent catalytique, au lieu de platine finement divisé, d'acide phosphorique, on obtiendrait un rendement de 90 % de l'acide sulfureux en anhydride sulfurique.

Acide sulfurique concentré transportable [*Claes*] (B. F. 318745, 17 fév.-15 oct. 1902).

On incorpore à chaud, dans un bisulfate acide, venant de la fabrication de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique concentré. Il distille des petites eaux et de l'acide nitrique contenu dans le bisulfate, on continue à ajouter de l'acide jusqu'à 75 à 80 % du bisulfate, on coule alors dans des tonneaux en tôle légère.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre** [*Badische*] (add. du 25 janv.-13 oct. 1902 au B. F. 313675 du 21 août 1901).

Le **1.3.** diamino **4.** chlorobenzène **5.** sulfo et son dérivé benzylé se comporte comme son isomère **1. 3.** diamino **2.** chloro **5.** sulfo et leurs tétrazoïques échangent leur chlore contre un hydroxyle en donnant des azoïques susceptibles d'être chromatés.

1. 3. diamino **4.** chlor. **5.** sulfobenzène + 2 mol. naphtol = brun-rouge en teinture directe passant au noir par chromatage.

1. 3. diamino **2.** chlor. **5.** benzylsulfo + **2.** β-naphtol = colorant identique à celui du B. F. 312899.

Production de colorants rouges [*Badische*] (B. F. 318567, 10 fév.-18 oct. 1902).

Benzidine / β-naphtol-**6.8.** disulfo / *p.*crésol teint la laine en rouge, résistant au foulon et à la lumière ; avec la tolidine, la nuance est un peu plus violette.

Production de l'indophénol correspondant à la *p.*-oxyphényl-*p.*-oxyxylylamine et d'un colorant soufré violet qui en dérive [*Manuf lyonn.*] (B. F. 318577, 10 fév.-21 oct. 1902).

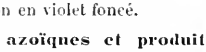
13 k. 6 *p.*-xylénol (CH^3 CH^3 OH. **1. 4. 5.**) sont dissous dans 225 litres de lessive de soude diluée contenant 12 k. NaOH. On y ajoute à 0° C, 14 k. 6 chlo-

rhydrate de *p.*-aminophénol en solution et oxyde toujours à 0° C, avec une solution d'hypochlorite de sodium renfermant 3 k. 2 d'oxygène actif. Après 1/2 heure, on verse de l'eau salée, l'indophénol se sépare. Purifié, il fond à 154°C.

Chauffé avec du soufre et du sulfure, à 120° C, au réfrigérant ascendant il donne un colorant teignant le coton en violet foncé.

Colorants azoïques et produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Act. Gesellschaft*] (B. F. 318806, 18 fév.-27 oct. 1902).

Combinaisons des diazoïques des dérivés nitrés de l'*o.*-aminophénol ou de ses produits de substitution avec des composés *p.*substitués des *m.*-aminoalphylsulfamine aromatiques :



Ces corps se préparent en chauffant au bain-marie ; p. ex. : l'*o.*-nitro-*p.*-toluidine (15 p. 2) avec 150 p. d'eau et 20 p. sulfochlorure de toluène.

Ex. de colorant : ac. picramique + *o.*-amino-*p.*-toluène sulfamine, teint la laine en rouge.

Avec le dérivé diméthylé de la sulfamide on a un violet rouge, etc.

INDIGO. — **Production d'indigo sec en morceaux (Lumps)** [*Badische*] (B. F. 317926 du 20 janv.-1er oct. 1902).

L'indigo en morceaux, le naturel surtout, demande à être broyé pour être employé ; l'indigo B. A. S. F. en poudre est d'une manipulation difficile pour les teinturiers mal outillés, ce qui a lieu en Asie, Afrique, etc. ; l'indigo en pâte peut perdre une partie de son eau, sa teneur change, et s'il se dessèche complètement, il faut l'humecter et le remoudre.

Pour obvier à ces inconvénients, la B. A. S. F. mélange la pâte d'indigo avec de l'amidon, filtre, presse et sèche lentement. Il suffit d'humecter les morceaux obtenus pour les désagréger et obtenir une pâte facile à manier. On peut remplacer l'amidon par la terre d'infusoire, la magnésie, l'argile, la craie.

(Voir E. P. 1789⁰², p. 292).

ANTHRACÈNE. — **Nouvelles matières colorantes bleues** [*Cie parisienne de couleurs d'aniline*] (B. F. 317734 du 13 janv.-25 sept. 1902).

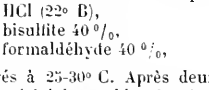
15 k. 500 tétramino-anthraquinone (venant de la **1.-5.** diamino-anthraquinone acylée),
90 k. HCl (22° B),
54 k. bisulfite 40 %,
20 k. formaldéhyde 40 %,

sont mélangés à 25-30° C. Après deux heures, on recueille le précipité vert-bleu foncé.

Il se dissout en bleu-vert dans l'eau, ne changeant pas par les alcalis ou les acides, et teignant la laine en bleu verdâtre.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Production d'un colorant noir pour coton** [*Badische*] (B. F. 317624, 8 janv. 17 sept. 1902).

La dinitrodioxydiphénylamine :

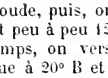


s'obtient avec le **3**-chlor. **4-6** dinitrophénol (p. f. 90° C.) dérivé de l'action des alcalis sur le *m.*-dinitrodichlorobenzène, ou le **2-4-5** trinitro-chlorobenzène, en remplaçant un Cl par une molécule de *p.*-aminophénol.

Le corps formé fondu avec du soufre fournit un colorant tirant directement sur le coton en noir verdâtre ne changeant pas sous l'action des oxydants.

Préparation de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*] (Add. du 6 janv. 1902 au B. F. 293138 du 6 oct. 1899).

Le dinitro *m.*-dichlorobenzène traité, 3 h., à 140-145° C. par un mélange d'acide azotique ($d=1,5$) et d'acide sulfurique fumant (23 % SO^3) donne un trichlorobenzène :



qui, en présence d'acétate de sodium, échange deux Cl. contre 2 mol. *p.*-aminophénol.

Le produit de la réaction, chauffé avec du soufre, fournit un colorant noir verdâtre virant au bleu, par les oxydants alcalins.

Production de colorants soufrés bruns au moyen de la nitrosotoluylènediamine. [*Manuf. Lyonnaise*] (B. F. 317936 du 20 janv.-2 oct. 1902).

Chauffée avec du soufre, la nitrosotoluylènediamine donne des colorants bruns. En additionnant la cuite d'acétates, tartrates, oxalates, benzoates, les nuances sont plus jaunes.

Avec le tartre, p. ex., on a un brun teignant le coton en nuance brun Bismarck.

PHTALÉINE. — **Matières colorantes solides du groupe des phtaléines** [*Fabriques bâloises de produits chimiques*] (B. F. 317891 du 18 janv.-1er oct. 1902).

On obtient directement les éthers des rhodamines en condensant, en présence d'acide méthylsulfurique ou du mélange d'acide sulfurique et d'alcool, les *m.*-aminophénols ou leur dérivés-alkylés avec les dialcoylaminoxybenzoylbenzoïques.

Ex. : 360 k. sulfurique monohydraté,
80 k. alcool méthylique,
56 k. d'éthylaminoxybenzoylbenzoïque,

sont chauffés à 100° C en agitant. On mélange ensuite à la masse, 24 k. *o.*-animo-*p.*-crésol. **1-2-4** et chauffe, 2 h., à 140° C.

OXAZINES. — **Production de nouvelles matières colorantes** [*Durand-Huguenin*] (B. F. 318739, 15 févr.-25 oct. 1902).

50 kil. de la gallocyanine obtenue avec la nitroso-éthylbenzylaniline sulfonique et l'acide gallamique sont dissous dans 1 000 lit. d'eau renfermant 5 k. 500 de carbonate de soude, puis, on ajoute 43 k. d'ac. acétique à 40 % et peu à peu 12 k. zinc en poudre. Après quelque temps, on verse lentement 20 k. acide chlorhydrique à 20° B et laisse la réduction se terminer. Le précipité obtenu est dissous à chaud dans 2000 lit. d'eau filtrée et la solution obtenue de la leucogallocyanine sulfonique est précipitée par le sel.

Le colorant est une pâte verdâtre soluble en vert-jaune dans l'eau chaude, teignant en bleu les fibres mordancées au chrome.

(Voir E. P. 4550, 4551, 4552⁰², p. 292).

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE. — **Procédé servant à diminuer l'affinité des fibres animales pour la couleur** [*Badische*] (B. F. 318741, 17 févr.-25 oct. 1902).

Alors que l'acide sulfurique dilué et bouillant ainsi que le chlore ont la propriété d'augmenter l'affinité de la laine pour la couleur, l'acide concentré ou l'hypochlorite de chaux, en présence d'alcali, diminuent sensiblement son affinité pour les colorants. On diminue encore cette affinité, si l'on fait suivre le bain alcalin d'hypochlorite, de deux traitements au chlorure d'étain.

Sur les tissus tout laine, on peut varier à l'infini les effets de couleur, en réunissant les deux traitements, c'est-à-dire unissant la laine chlorée à la laine dont on diminue l'affinité.

Pour les tissus moitié laine et soie, coton et soie, le procédé à l'hypochlorite s'y applique, mais non pas celui à l'acide sulfurique concentré.

Ex. I : Plonger la laine bien sèche, de deux à cinq minutes, à 20° C, en acide sulfurique à 60-62°, presser, tordre et rincer à grande eau.

Ex. II : Plonger 10 k. de laine bien mouillée dans 300 lit. d'eau froide contenant 9 lit. d'hypochlorite de soude à 4° B., manœuvrer plusieurs fois, laisser une heure dans le bain, puis rincer à grande eau.

Ex. III : Après avoir opéré comme en II, on entre la laine rincée dans un bain de 500 gr. chlorure d'étain dans 300 lit. d'eau, on rince et sèche.

Perfectionnements apportés à la préparation des substances pour la teinture au bain d'indigo [*Playne et Macdonald*] (B. F. 317722, 13 janv.-13 sept. 1902).

Voy. E. P. 19312. p. 293.

Perfectionnements apportés à la préparation des bains d'indigo employés pour la teinture [*Playne et Macdonald*] (B. F. 318678, 14 fév.-23 oct. 1902).

Les auteurs opèrent à chaud avec une cuve à l'hydrosulfite, qu'ils épuisent complètement.

On place, à un niveau plus élevé que les cuves de teinture, une cuve de mélange d'une contenance de 2400 lit., munie d'un serpentin à vapeur fermé et d'un robinet, un peu au-dessus du fond, pour pouvoir soutirer seulement le liquide clair.

Dans cette cuve, on introduit 1200 lit. d'eau, 5 à 9 k. de carbonate de potasse sec, ou tout autre carbonate alcalin, 7 k. pour 4 k. d'indigo fin du commerce. — D'un autre côté, on agite, de deux à cinq minutes, 15 k. poudre de zinc dans 90 k. bisulfite de soude à 33°B, puis le tout est versé dans la cuve dont l'eau a été chauffée à 100° C ; on fait ensuite bouillir et on agite.

La cuve de teinture, qui peut contenir 7000 lit. est remplie à moitié d'eau aussi douce que possible, que l'on fait bouillir, puis on y amène le liquide clair de la cuve de mélange. On met dans un cuvier une certaine quantité de la liqueur de la cuve de teinture, et on y ajoute 20 à 25 k. pâte d'indigo obtenue en broyant l'indigo avec de la glycérine (Voy. B. F. 317722), on agite et verse le tout dans les cuves de teinture en tamisant.

On porte à l'ébullition et agite; quand l'effervescence s'apaise, on ajoute de l'eau froide pour remplir la cuve, la température est d'environ 65° C. Dans les eaux claires, sans aucun dépôt, on introduit la marchandise bien humectée, elle peut être plongée jusqu'au fond de la cuve, ce qui augmente le champ d'action et augmente le rendement, de telle sorte qu'on peut complètement épuiser l'indigo en une fois.

Après le verdissage, on passe à l'eau bouillante, acidifiée d'acide chlorhydrique, pour faire ressortir la beauté de la nuance.

Voici les proportions indiquées par les auteurs comme étant les meilleures; il s'agit de teindre 100 k. d'étoffe en une seule trempe, la nuance est d'autant plus foncée que la quantité d'indigo est plus grande :

Indigo.	Pâte d'indigo.	Eau.	Carbonate de soude sec.	Poudre de zinc.	Bisulfite de soude à 33° B.
0,2	1	7000	0,250	7,4	44,5
2	10	7000	2,500	11	66
4	20	7000	7	15	90
5	25	7000	8	17	102
8	40	7000	16	23	138
10	50	7000	18	27	162
20	100	7000	45	47	282

TEINTURE : APPAREILS. — **Perfectionnements apportés aux appareils employés pour faire subir les opérations de teinture ou autres aux matières textiles en fil ou sous un autre état** [*Illingworth, Mazey et Naylor*] (B. F. 318071, 25 janv.-4 oct. 1902).

Le récipient *a* ouvert à sa partie supérieure reçoit le liquide tinctorial. Le fond est traversé par une tige *c*, passant dans une presse étoupe et supportant un piston *b*, animé d'un mouvement de va-et-vient à l'aide d'une manivelle *e*, et percé d'un certain nombre de trous *f*.

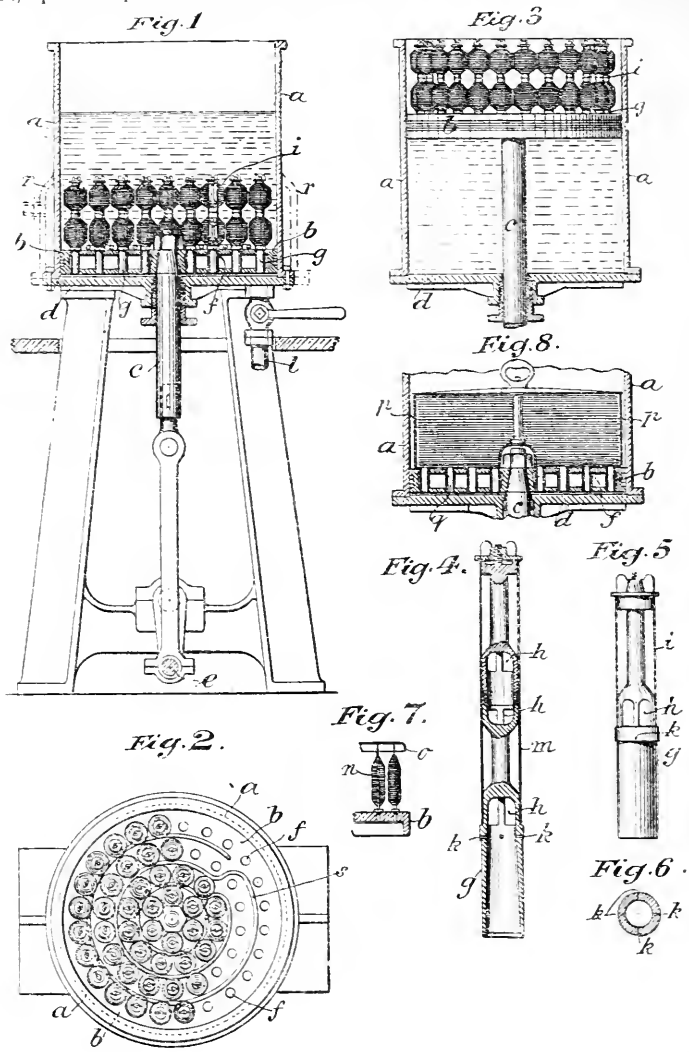
Pour teindre des cannettes, par exemple, on introduit, dans chacun des trous, une tige creuse *g* pourvue d'ouvertures latérales *h* et fermée, à sa partie supérieure, par un écrou *k*, qui se visse sur le tube (fig. 4, 5 et 6).

Ces tiges creuses se prolongent au-dessus de la face supérieure du piston et portent encore plusieurs broches perforées superposées *i* (fig. 1) sur lesquelles la matière a été bobinée. Immédiatement au-dessus du piston se trouvent des lumières croisées *k* (fig. 4 et 6) à travers lesquelles le liquide peut jaillir ce qui évite le dépôt, et permet d'évacuer complètement le liquide qui se trouve au-dessus du piston. Quand on teint des écheveaux ou des tissus, on supprime les tiges creuses et on les remplace par une cage amovible *p* (fig. 8) dont le fond comporte des tuyères *q* qui pénètrent dans les trous *f* du piston.

Une cheminée de vapeur *r*, ou un serpentin *s* permettent de chauffer le bain.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant. Le piston au bas de sa course, est recouvert du liquide, quand il monte, il se forme, au-dessus, un vide qui aspire le liquide à travers les matières textiles. Quand le piston est arrivé en haut de sa course, tout le

liquide occupe la partie inférieure du récipient. En redescendant, le piston comprime le liquide et l'oblige à retraverser les tiges creuses et la matière textile. Ce mouvement alternatif du liquide se répète à



Appareil à teindre les cannettes et tissus.

Fig. 1, coupe, le piston au bas de sa course; fig. 2, plan; fig. 3, coupe de la cuve le piston étant en haut; fig. 4 à 7, details des supports des cannettes; fig. 8, cage pour teindre les tissus.

chaque montée et descente du piston, et cette circulation continue à travers la matière textile permet d'obtenir une régularité et une uniformité absolue de nuance.

Perfectionnements apportés aux appareils à teindre la fibre textile (*C. Roesch et Cie*) (B. F. 317762, 14 janv. 1902-23 sept. 1902).

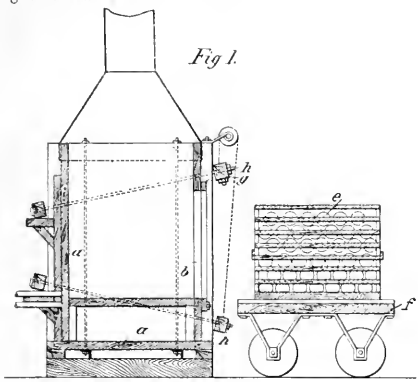
Ces perfectionnements sont relatifs aux appareils de teinture dans lesquels on utilise la mousse du bain pour mieux assurer la pénétration de la couleur dans la fibre textile.

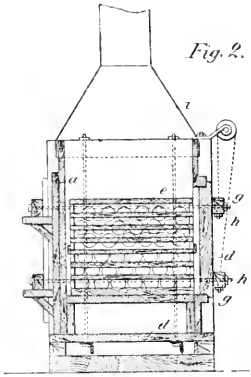
La teinture s'effectue dans un appareil *a* muni d'une ouverture *b* fermée par un couvercle; le bain de teinture occupe la partie inférieure. Le récipient *c* qui contient le bain de teinture est placé sur un chariot *f* dont la partie supérieure arrive exactement au niveau inférieur de l'ouverture *b*. Le cha-

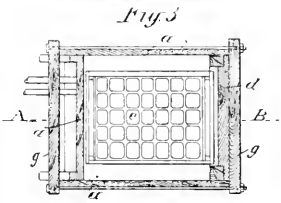
riot introduit dans l'appareil, on ferme l'ouverture *b* avec le couvercle *d* que l'on maintient avec les traverses *g* et les tirants *h*.

Le dessus de l'appareil est ouvert et est muni d'une cheminée *i* pour le dégagement des vapeurs.

La disposition de la matière à teindre au-dessus du bain permet un égouttage facile; la teinture terminée, les vapeurs étant évacuées par la cheminée ne gênent plus les ouvriers, comme dans le cas où il font sortir la caisse du bain, pour la faire égoutter au dehors.







Appareil pour la teinture par la mousse du bain.
Fig. 1, coupe de l'appareil ouvert; fig. 2, coupe de l'appareil chargé et fermé; fig. 3, plan.

IMPRESSION. — **Production d'impressions indélébiles au moyen de couleurs sulfurées sur des tissus de coton** [*Weiss*] (B. F. 317507 du 2 janv.-8 sept. 1902).

Pour éviter l'emploi dans l'impression des couleurs sulfurées de rouleaux nickelés (voir Sansone, *R. G. M. C.* 1902, p. 175) l'auteur emploie ces couleurs en présence d'alcali épaissi convenablement qui mercerise le tissu sans le rétrécir.

Les colorants sulfurés agissent plus rapidement et d'une façon plus intense sur le coton mercerisé et l'on peut se servir de rouleaux en cuivre.

La formule à employer est la suivante :

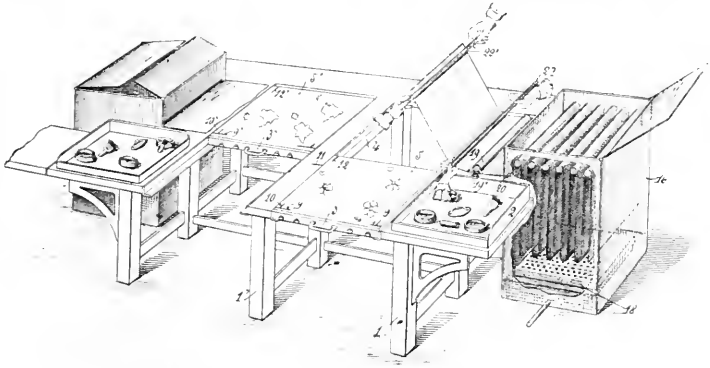
100 gr. matière colorante sulfurée.
150 — eau.
250 — lessive épaissie.

Lessive épaissie.

3 k. amidon.
7 — — brûlé.
10 — eau.
89 — lessive de soude à 40° B.

IMPRESSION : MACHINES. — **Impression xylographique, par machine spéciale, des couleurs en dégradé sur papiers et tissus** [*Barbouteau*] (add. du 7 janv. 1902 au B. F. 306885, du 7 janv. 1901).

La table d'impression porte deux chariots 3, 3' avec deux casiers 2, 2' pour recevoir les couleurs, brosses, etc. Pour empêcher le tissu ou le papier de se dessécher au cours des opérations, on adjoint, à la table d'impression, une étuve 16, contenant une



Vue d'ensemble de l'appareil à imprimer en dégradé.

certaine quantité d'eau chauffée par la vapeur. Lorsque la vapeur d'eau a suffisamment agi, on sort l'étoffe au fur et à mesure des besoins, par l'ouverture 20, que l'on peut fermer au moyen de la porte-glissière 21.

Les tables se suivent de telle sorte que la marchandise imprimée sur une table, s'accumule dans l'étuve suivante d'où elle ressort pour une seconde série d'impression. Pour faciliter le mouvement du tissu, on se sert de pinces 22, 22' que l'on manie comme il est indiqué sur la figure.

En ce qui concerne le procédé en lui-même, lorsqu'il s'agit de fondre deux teintes, on met, sur la même planche, les deux parties en relief contiguës correspondantes, et, avec l'extrémité de la brosse, on étale ces couleurs de façon à obtenir un effet de fondu en mélangeant convenablement les parties contiguës.

Appareil d'introduction et de guidage des tissus dans les machines à imprimer [*Société alsacienne*] (B. F. 318051, 24 janv.-4 oct. 1902).

L'appareil s'applique à l'arrière des machines à l'entrée du tissu. Il se compose de cadres en fonte *a* ou moins embarré suivant sa qualité, il passe sur le tambour léger *d* recouvert de peluche, qu'il entraîne par contact. Les chaînes recevant leur commande de l'axe de ce tambour, se trouvent entraînées et saisissent le tissu pour le transporter tout en le tirant légèrement et en l'étalant bien au large, bien en face de la position des rouleaux gravés.

L'appareil ne sert pas à élargir, mais à guider le tissu; il remplace automatiquement le guidage du tissu à la main, et rend inutile la présence de l'ouvrier qui, à l'arrière de la machine, était nécessaire au déplacement de droite à gauche et *vice versa*.

DIVERS. — **Procédé permettant de rendre imperméables les matières textiles et de les colorer par incorporation de sels organiques précipités dans leur texture** [*Leclercq*] (B. F. 317679, 14 janv.-23 sept. 1902).

Imbiber les matières textiles dans une solution d'un sel d'alumine, de fer, de cuivre ou de chrome, selon la couleur que l'on veut obtenir. On les passe ensuite dans une combinaison de savon, de carbonate de soude et de cire végétale, puis on les retrempe encore dans le bain du sel métallique, etc.

Procédé pour produire des dessins sur des étoffes de laine dont la surface est formée, totalement ou en partie, de fibres végétales [*Jegler*] (B. F. 318427, 5 févr.-16 oct. 1902).

On applique la carbonisation pour produire des dessins sur les tissus de laine ayant des fibres végétales mélangés à l'intérieur ou placés à sa surface. Pour cela, les fibres végétales sont aciditiées, puis on neutralise l'acide par place, selon le dessin, et ensuite procède à la carbonisation. L'application de l'alcali pourra se faire soit par impression avec une plaque ou un rouleau, soit en trempant dans l'alcali un tissu à maille ou à dessin — dentelle, étoffe à rideaux, — et pressant ce tissu alcalin contre l'étoffe préparée à l'acide. On obtient ainsi des effets d'une façon plus économique que par le travail sur métier mécanique.

Fig. 1.

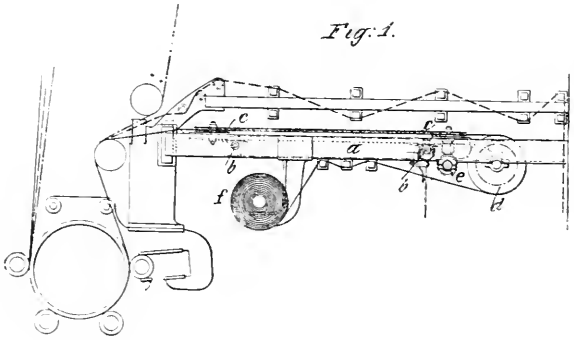
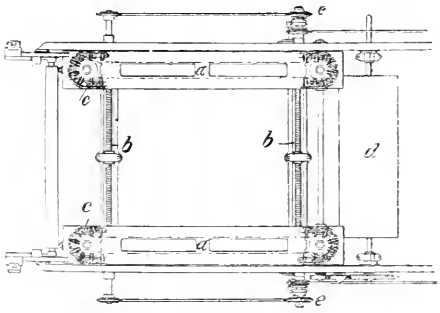


Fig. 2



Appareil pour introduire et guider le tissu dans les machines à imprimer. — Fig. 1, coupe; fig. 2, plan.

(fig. 1) reposant sur des traverses glissières *b*, qui permettent de les déplacer. Ces cadres servent de guides à deux chaînes sans fin à pinces automatiques *c* marchant horizontalement.

Le tissu à imprimer est enroulé en *f*, il est plus

BIBLIOGRAPHIE

TASCHENBUCH FÜR DIE FÄRBEREI UND FARBENFABRIKATION, Unter Mitwirkung von H. SURBECK, diplom. chemiker, herausgegeben von Dr R. GNEHM, Professor der technischen. Chemie am Eidg. Polytechnikum in Zürich, à Berlin, chez JULIUS SPRINGER, 1902.

Ce petit volume est une sorte d'agenda renfermant beaucoup de renseignements relatifs aux fibres textiles, à leur teinture et aux matières colorantes. La partie relative aux fibres textiles (29 pages) donne leurs propriétés, l'action sur elles des divers agents chimiques,

leur contexture physique avec des vues microscopiques et quelques indications sur leur apprêt. Viennent ensuite 12 pages sur les couleurs inorganiques : propriétés, préparation. Les couleurs organiques occupent une plus grande place : 30 pages sont consacrées à des considérations générales sur la teinture, l'indication des recettes types de teinture et d'impression, selon la nature des couleurs : basiques, acides, directes à mordants et celle de la fibre (laine, soie, coton, etc). Après ces préliminaires, l'auteur donne les propriétés et les réactions des couleurs naturelles et des couleurs artificielles ; les réactions de celles-ci sont consignées dans des tableaux occupant 80 pages.

L'ouvrage se termine par des notes sur quelques corps très employés : glycérine, huile pour rouge, eau oxygénée et des renseignements généraux sur quelques prix commerciaux et le commerce des fibres textiles dans le monde ; la législation des brevets dans les divers pays et des tables indiquant la densité des principaux acides et des solutions des sels les plus communément utilisés. Une table alphabétique permet facilement de trouver le renseignement dont on a besoin.

* * *

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET ENVIRONS AU XIX^{e} SIÈCLE

(ENQUÊTE CENTENNALE)

Publiée par la

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE.

Un superbe volume in-4° de 1 107 pages, avec 261 illustrations dans le texte et 46 planches et cartes en phototypie hors texte. — Librairie BERGER-LEVRAULT ET C^{ie}, à Paris. Prix : Broché en deux tomes, 40 francs. Relié en demi-maroquin, plats toile gaufrée, fers spéciaux, 55 francs.

Dès l'année 1899 (*R. G. M. C.*, t. 3, p. 379), nous avons annoncé la mise sous presse de ce magnifique travail ; nous sommes heureux aujourd'hui d'annoncer son apparition.

La réputation qui s'attache au nom de la Société industrielle de Mulhouse est trop universelle, pour qu'il soit nécessaire de faire ressortir la haute importance du travail magistral qu'elle vient de publier.

Cet ouvrage est une véritable encyclopédie historique, dans laquelle se trouvent condensés tous les principaux documents et souvenirs relatifs à la grande industrie de la région mulhousienne, depuis son origine et notamment pendant le XIX^{e} siècle.

Le travail a été accompli en six ou sept années par une commission de plus de quatre-vingts membres de la Société industrielle, qui se sont associés pour produire cette œuvre commune. Aucune recherche, aucune peine n'ont été épargnées pour créer ce livre qu'on peut appeler avec raison le *monument de Mulhouse*.

L'ouvrage passe en revue, d'abord l'histoire municipale de la ville pendant le XIX^{e} siècle, puis toutes les industries si diverses et cependant connexes de la région. L'une après l'autre, celles-ci sont étudiées dans des chapitres spéciaux, et suivies de la nomenclature analytique des maisons industrielles de leur ressort, sans préjudice d'un index alphabétique général, où se retrouvent tous les noms.

Des chapitres sur les transports, les voies de communication, la commerce, le régime douanier, la production de l'industrie textile, les institutions d'utilité publique, terminent le volume.

Les nombreuses et belles illustrations qui ornent cet ouvrage imprimé avec luxe, représentent les portraits des hommes marquants, des vues d'usines, d'ateliers, de machines ; des aspects de quartiers et de monuments de la cité même, et d'autres documents intéressants de nature diverse, en général inédits ; enfin des plans et des cartes montrent les états successifs de la ville et de ses vastes annexes industrielles au cours du siècle.

Cette œuvre, on le voit, n'est pas d'un simple intérêt régional. En raison de son origine même, elle s'adresse aux industriels et aux économistes de tous les pays, à tous ceux que les questions industrielles et sociales ne laissent pas indifférents ; ils y puiseront des renseignements précieux, dont un grand nombre, et non des moins importants, n'avaient jamais été publiés.

Le volume commence par l'histoire municipale condensée en dix-huit chapitres :

I. Histoire.
II. Administration et conseil municipal. Finances.
III. Écoles.
IV. Cultes.
V. Sociétés industrielles.
VI. Sous-préfecture et tribunaux.
VII. Hôtel de Ville.
VIII. Régime des eaux.
IX. Voirie, alignement.
X. Nouveau quartier.
XI. Marchés.
XII. Abattoirs.
XIII. Hôpitaux.
XIV. Cimetières.
XV. Théâtres.
XVI. Voies de transport et de communication.
XVII. Casernes, garnisons.
XVIII. Divers.

Viennent ensuite les rapports des divers groupes divisés comme suit :

1er groupe : Filature de coton.
2^{e} — Filature de la laine de soie et d'autres matières textiles.
3^{e} — Tissage (coton, laine, soie, etc., tissus élastiques).

4e groupe : Laine cardée et fabrication des draps ; tannerie.
5e — Blanchiment, impression, teinture et apprêts.
6e — Papiers, papiers peints, lithographie, typographie, photographie.
7e — Produits chimiques, industrie des couleurs épaisissants, etc.
8e — Gravures sur rouleaux, dessins industriels.
9e — Constructions mécaniques.
10e — Industries du bâtiment et travail du bois.
11e — Autres industrie : bièvres, grains et meunerie, pâtes alimentaires, liqueurs, margarine, fabrication et sucre, etc., industries disparues.
12e — Commerce, maisons de commerce du banques.
13e — Chauffage, éclairage, combustible.
14e — Voies de communication, diligences, chemins de fer, canaux, postes, télégraphes, téléphones, etc.
15e — Traité de commerce, vente, exportation, importation, syndicats.
16e — Archives, renseignements sur les documents anciens, vues d'établissements.
17e — Institutions d'utilité publique, Société industrielles.

N. B. — Les 12e et 13e groupes ont été réunis en un seul.

NÉCROLOGIE

J. J. HUMMEL

Nous apprenons tardivement la perte sensible que viennent de faire la Science et l'Industrie anglaise, en la personne du professeur J. J. Hummel, décédé le 13 septembre à l'âge de cinquante-deux ans.

Le père de J. J. Hummel était originaire d'Aaaran, en Suisse : sa mère était Anglaise. Il semble bien avoir allié en sa personne les qualités solides des deux races.

Après la mort de son père, arrivée prématurément, J. J. Hummel fut élevé par son beau-père John Sieber, qui entretenait d'amicales relations avec John Mercer, F. Steiner, Walter Crum, Daniel et Camille Kœchlin. Il n'y a rien d'étonnant à ce que, dans ce milieu, J. J. Hummel ait manifesté dès son enfance un goût marqué pour la chimie, et en particulier pour la chimie appliquée aux matières colorantes.

Après avoir obtenu son diplôme au Polytechnicum de Zurich, il revint en Angleterre en 1870, et travailla un certain temps dans le laboratoire du Dr Crace-Calvert à la Royal Institution de Manchester. Puis, il succéda à Horace Kœchlin, comme chimiste, dans la fabrique d'impressions sur coton de MM. Jas. Black and Co, à Alexandria, près Glasgow, où il resta six années. Cette maison lui fut redevable de nombreux perfectionnements relatifs à l'application de l'alizarine artificielle, produit nouveau à cette époque.

C'est lui aussi qui, le premier, introduisit la méthode de fixation des colorants basiques sur coton, au moyen du tannin et de l'émétique.

Dans les trois années qui suivirent, J. J. Hummel occupa différentes places dans des impressions du Lancashire et d'Écosse. Puis, il entra en 1879, au Yorkshire College, comme directeur du *Dyeing Department*, position qu'il occupa jusqu'à sa mort.

Il se consacra alors avec un zèle et une énergie sans pareils à l'étude de la teinture et de l'impression, ainsi qu'au développement matériel de l'École, qu'il était fier, à juste titre, d'avoir graduellement amenée au développement, qu'elle manifeste aujourd'hui.

Le résumé de ses recherches et de ses méthodes parut en 1885 dans un petit livre *The Dyeing of Textile Fabrics* qui fut traduit en allemand, en français, en italien et en japonais.

J. J. Hummel collabora à de nombreuses publications scientifiques, qui donnèrent de lui des articles fort estimés sur le blanchiment, la teinture, et un certain nombre de matières colorantes naturelles. Ses travaux les plus importants ont trait à l'application des couleurs d'alizarine dans la teinture de la laine, et à l'étude systématique de l'action de la lumière sur de nombreuses matières colorantes, fixées sur laine.

Le professeur Hummel était, depuis 1888, vice-président de la Société *of Dyers and Colourists*. Sans énumérer tous ses titres, nous rappellerons le rôle important qu'il avait joué aux Expositions de Londres et de Manchester. Aussi était-il tout désigné pour faire partie, à l'Exposition Universelle de 1900, à Paris, du jury de la classe 78, qui s'occupait des « matériel et procédés du blanchiment, de la teinture, de l'impression et de l'apprêt des matières textiles à leurs divers états. »

Nous eûmes à ce moment l'occasion d'apprécier la science, et l'esprit plein d'originalité et d'humour de notre collègue. De cordiales relations étaient nées de ce contact de quelques semaines, trop courtes, de ce travail en commun, où J. J. Hummel fit preuve, dans l'appréciation du mérite des exposants, des plus solides qualités de droiture et de justice.

Il laissera après lui les regrets qui sont dus au savant, au chercheur, et à l'homme de bien.

M. Prud'homme.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

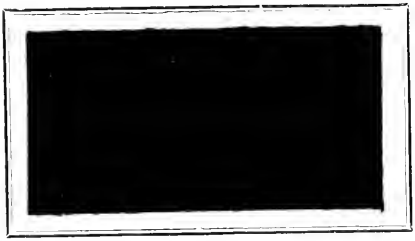
N° 71 TOME VI. 1er Novembre 1902.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 11.

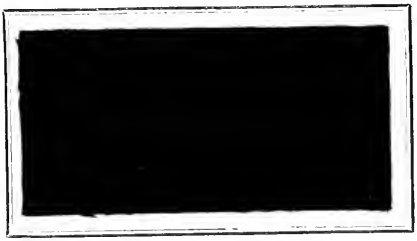
Farbenfabriken vorm F. Bayer et Cie.

N° 77. — Benzo-bleu solide GL 4 0/0.

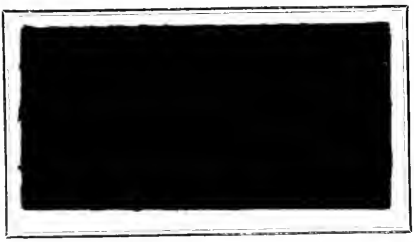
N° 78. — Benzo- écarlate solide 5 BS



N° 79. — Benzo-bleu solide R (4 0/0).

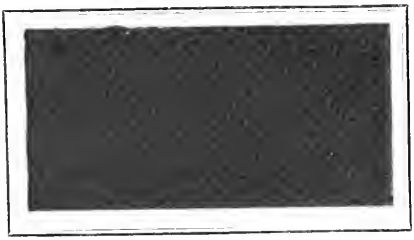


N° 80. — Bleu sulfone à l'acide G 4 0/0.

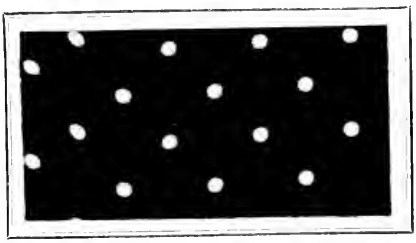


N° 81. — Noir sulfone cyanine BB (8 0/0).

N° 82. — Noir sulfone cyanine B (8 0/0)



N° 83. — Brun thion O (8 0/0) (*kalte*).



N° 84. — Bleu immediat imprimé et rouge.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

6e Année — N° 72. — Tome VI — 1er décembre 1902

A NOS LECTEURS

Avec ce numéro, se termine la sixième année d'existence de la *Revue générale des matières colorantes*. C'est en mars 1897, que Horace Kœchlin et moi en avons commencé la publication; notre collaboration ne devait pas être, hélas, de longue durée : en janvier 1898, la mort le terrassait. Sa disparition fut une rude épreuve pour la *Revue*; à peine naissante, elle se voyait privée de l'un de ses fondateurs, dont le nom, à lui seul, était une recommandation pour les lecteurs.

Confiant quand même dans le succès final, je continuai la *Revue* avec le concours d'un Comité technique, dont la composition fut publiée en tête du numéro de mars 1898. La situation matérielle du journal fut réglée par une convention financière, avec les héritiers de Horace Kœchlin.

Cette convention arrive à expiration à la fin de cette année même. Dans ces conditions, j'ai pu m'assurer, à partir du 1er janvier 1903, le concours, comme co-directeur, de M. Maurice Prud'homme, dont nos lecteurs connaissent la grande réputation de technicien et de savant.

Cette précieuse collaboration rendra certainement encore plus efficaces les services que la *Revue générale des matières colorantes* peut rendre à ses lecteurs, et nous espérons qu'elle sera accueillie par eux très favorablement.

Léon Lefèvre,

Fondateur et directeur
de la *Revue générale des matières colorantes*.

TACHES SPONTANÉES QUI SE FORMENT SUR LES TISSUS DE SOIERIE ET FUSENT LES ÉTOFFES

Nous avons reçu, de MM. Pierron et Rossignol, teinturiers sur soie, à Lyon, la lettre suivante; conformément à leur désir, nous la publions in extenso, avec la réponse de M. Sisley auquel nous l'avons communiquée, comme notre impartialité l'exigeait.

Monsieur le directeur de la *Revue générale des matières colorantes*,

Nous avons reçu, de notre chambre syndicale, le n° 70 du 1er octobre 1902 de la *Revue générale des matières colorantes*.

Un des membres de notre maison, qui depuis vingt ans environ s'occupe spécialement de l'application, à la soie en flotte, de la charge sous toutes ses formes, a étudié avec beaucoup d'attention le rapport de M. Sisley, d'autant plus qu'il était signalé à notre attention d'une façon toute particulière par une grande croix et un long trait au crayon rouge, encadrant le rapport dans la marge.

Nous prenons la liberté de vous envoyer à ce sujet la communication suivante :

« Nous sommes d'accord avec l'auteur du rapport au sujet de l'incertitude dans laquelle nous nous trouvons concernant les réactions auxquelles il faut imputer les places rouges.

« Nous sommes encore en communauté d'idées avec le rapport au sujet des précautions à prendre dans la série des manipulations du domaine du tissage. En effet, depuis quatre ans environ, sinon plus, nous avons indiqué à nos clients, fabricants de soieries, afin de les mettre à l'abri des taches rouges fusant le tissu, toutes les précautions que signale le rapport; nous leur en avons même indiqué d'autres, qui ne figurent pas dans le rapport et qui permettent d'éviter certaines causes des taches rouges.

« Nous sommes en divergence d'idées absolue avec certaines parties du rapport, dont la tendance nous paraît être de considérer le chlorure de sodium comme le seul agent coupable.

« En effet, nous avons à l'étude, depuis plusieurs mois, des essais sur du tissu fabriqué avec des soies très chargées, et qui nous démontrent péremptoirement que d'autres agents, dans la formule desquels ne figurent ni le chlore ni l'acide chlorhydrique, donnent des taches rouges fusant le tissu. Ces produits sont très à la portée des manipulateurs de soierie.

« Nous attribuons les taches rouges avec fusage de l'étoffe à d'autres réactions que celle qui produit la lente mise en liberté du chlore, réaction à laquelle le rapport n'accorde du reste qu'une simple « tendance à y croire ».

« Nous nous cantonnons d'autant plus dans notre hypothèse, qui date déjà de plusieurs années, que nous y sommes autorisés par une opinion de Chevreul, opinion que nous avons trouvée dans un traité de chimie des plus cotés. »

Nous espérons, monsieur le directeur, que vous voudrez bien excuser la longueur de cette communication; et, faisant appel à votre impartialité, nous vous serions très reconnaissants de vouloir bien la publier dans un de vos prochains numéros.

Comme référence, nous vous indiquons monsieur Joseph Gillet, de la maison Gillet et fils de notre ville.

Veuillez agréer, etc.

C. Pierron et Rossignol.

RÉPONSE A MM. PIERRON ET ROSSIGNOL

Dans la lettre ci-dessus, MM. Pierron et Rossignol me prennent à partie à propos du travail que j'ai publié dans la Revue sur les taches spontanées qui se forment sur les tissus de soierie. Quoique leur lettre soit très peu explicite, on peut en déduire que tout en étant d'accord avec moi sur certains points de mon travail, ils prétendent contredire formellement certaines de mes conclusions et affirment que des expériences, qu'ils ont entreprises, leur ont démontré que des corps ne renfermant ni chlore ni acide chlorhydrique, sont capables de produire des taches identiques à celles qu'on relève sur les tissus tachés spontanément.

MM. Pierron et Rossignol semblent ignorer totalement que sur le terrain scientifique, avec lequel ils sont probablement peu familiarisés, avant de tirer des conclusions hostiles à un travail reposant sur des expériences précises, il est de toute nécessité de décrire les expériences que l'on a faites et les points spéciaux sur lesquels elles contredisent celles que l'on veut combattre, et non point se *cantonner dans une hypothèse* qu'on semble ne pas vouloir dévoiler.

C'est pourquoi tant que ces messieurs n'auront pas apporté un peu plus de clarté dans leurs observations et qu'ils n'auront pas décrit, d'une façon scientifique et précise, les expériences qu'ils ont faites de manière à ce qu'elles puissent être contrôlées, je les tiendrai pour nulles et non avenues.

Il se peut que d'autres corps que ceux que j'ai signalés puissent produire des accidents analogues sinon semblables; je ne vois cependant pas en quoi cela détruirait la valeur de mes observations en ce qui concerne l'action du chlorure de sodium.

Si donc MM. Pierron et Rossignol ont réellement trouvé quelque chose de nouveau, qu'ils décrivent leurs expériences; si leur démonstration est exacte, je serai le premier à les en féliciter.

P. Sisley.

L'ANALYSE SPECTROSCOPIQUE APPLIQUÉE AUX INDUSTRIES DE LA TEINTURE ET DE L'IMPRESSION

ESSAIS PRATIQUES. — MODE OPÉRATOIRE

Par M. Léon LEFÈVRE.

L'application de l'analyse spectroscopique à la détermination des couleurs fixées sur les fibres textiles peut devenir d'une grande utilité dans la pratique journalière du teinturier et de l'imprimeur sur étoffe. On conçoit tout l'intérêt de cette question, étant donné que les méthodes chimiques ne permettent pas d'arriver au but cherché car il s'agit, le plus souvent, de nuances composées pour lesquelles les réactions avec les divers acides ou bases, déjà bien insuffisantes pour les couleurs types, n'indiquent plus rien. Aussi l'article que nous avons publié dans

notre numéro d'octobre (*R. G. M. C.*, t. 6, p. 246) sur une nouvelle méthode d'analyse spectroscopique a soulevé une vive curiosité, et ce qui indique bien toute l'importance de la question, c'est que la Commission d'organisation du Congrès de chimie appliquée qui doit se tenir à Berlin en 1903, l'a indiquée, dès maintenant, comme devant être mise à l'étude pour en déterminer la valeur réelle et être discutée ensuite à ce Congrès (voir cette *Revue*, p. 323).

Désireux de mettre nos lecteurs à même d'apprécier, par eux-mêmes, la valeur pratique de cette méthode d'optique, nous l'avons appliquée à un certain nombre d'échantillons que nous avons fait teindre. M. Formánek, le savant auteur de l'ouvrage *Sur l'analyse spectrale appliquée aux matières colorantes artificielles*, a bien voulu se charger lui-même de l'analyse optique des échantillons.

Grâce à l'aimable obligeance de M. Besselièvre, l'imprimeur bien connu de Maromme, et au concours dévoué de son chimiste, M. Michel, j'ai pu faire préparer mes échantillons selon ma convenance.

Pour ne pas compliquer trop la question, je me bornerai, pour une première fois, aux quatre échantillons suivants :

I. N° 89. *Vert.* — Bleu méthylène nouveau N + phosphine brillante 5G.

II. N° 90. *Marine.* — Bleu méthylène + violet 6B.

III. N° 91. *Marine.* — Bleu méthylène nouveau N + violet 6B.

IV. N° 92. *Olive.* — Bleu méthylène + safranine + phosphine brillante 5G.

La teinture a été effectuée comme d'habitude, rien à en dire, sauf deux particularités, très curieuses à signaler, c'est que l'ouvrier teinturier, chargé de la teinture, s'est trompé de flacon pour un échantillon et qu'un fournisseur de matières colorantes, au lieu d'un produit demandé en a livré un autre. Je reviendrai sur ces deux points, qui apportent un appui précieux à l'utilité de l'analyse optique.

Analyse. — Les cas que nous avons pris ne sont pas très compliqués, deux examens au spectroscope, l'un en solution acétique, l'autre en solution alcoolique, suffisent pour déterminer quels sont les colorants employés.

Échantillon I, n° 89. — Le tissu, chauffé avec de l'alcool absolu donne une solution faiblement colorée, verdâtre, avec une fluorescence verte ; ceci indique déjà la présence probable d'une couleur jaune. L'examen spectroscopique de la solution confirme cette prévison, en montrant une bande dans la partie violette du spectre. A ce propos, il faut dire que les colorants jaunes, en général, ne donnent pas de bandes caractéristiques, nous avons choisi un jaune qui fournit nettement une bande : la phosphine brillante 5G. Pour bien voir cette bande, il faut prendre une solution alcoolique assez chargée de couleur, mais alors, avec cette concentration, la bande du bleu est trop large pour que sa place puisse être déterminée exactement. On diluera donc la solution jusqu'à ce que la bande du bleu soit bien stable ; il est possible qu'alors la bande du jaune devienne trop peu visible, ceci importe peu, puisque sa place aura déjà été déterminée.

Pour extraire plus complètement la couleur du tissu, on chauffera celui-ci avec de l'alcool dilué, on retrouvera les mêmes bandes. Enfin, comme contrôle, on traitera le tissu à l'ébullition par de l'acide acétique à 90 p. 100. L'examen de cette solution acétique montrera de nouveau les bandes caractéristiques du bleu et du jaune, naturellement leur position n'est pas forcément la même que celle des bandes de la solution alcoolique, mais elles sont constantes et par conséquent comparables avec la position des bandes du colorant type en solution acétique.

Cette analyse optique peut très bien être effectuée avec le spectroscope décrit dans la *R. G. M. C.*, t. 6, p. 251. Si l'on désire un degré plus grand de précision, on emploiera le grand spectroscope et on procédera de la façon suivante :

Le tissu sera traité successivement par l'alcool dilué, et l'acide acétique jusqu'à décoloration complète ou à peu près, les solutions recueillies seront recueillies et évaporées presqu'à sec au bain-marie, et on reprendra le résidu par les différents solvants indiqués par Formánek dans son ouvrage.

Mais pratiquement, on arrivera à des résultats très suffisants en opérant comme nous avons indiqué plus haut. C'est, en effet, un examen de ce genre qui a permis de découvrir que le bleu employé à la teinture de l'échantillon n'était pas du bleu méthylène, comme je l'avais demandé, mais du bleu méthylène nouveau N. C'est sans doute par inadvertance que le teinturier aura pris un flacon pour un autre (1).

Échantillon II, n° 90. — *Bleu méthylène + violet 6B.*

Échantillon III, n° 91. — *Bleu méthylène nouveau N + violet 6B.*

Ces deux échantillons ont à peu près la même nuance, en les traitant par l'alcool dilué, les solutions renfermeront la plus grande partie du violet. Avec l'alcool absolu, à chaud, la solution étant laissée refroidir, on verra de suite, au spectroscope, les bandes bien séparées. En employant l'acide acétique, on aura une solution renfermant le bleu et peu de violet.

L'examen séparé des solutions acétique et alcoolique indiquera donc la position des bandes avec une accentuation vers le bleu ou le violet suivant la solution. Pour le contrôle, on réunit les deux solutions, on évaporera jusqu'à sec et

(1) Au dernier moment, M. Michel, à qui j'avais fait part de cette erreur, m'apprend qu'elle n'est pas le fait de l'ouvrier, mais résulte d'une mauvaise rédaction de la note qui lui a été remise.

reprendra par l'un des deux solvants ; les bandes apparaîtront à leur place. Pour savoir à quelle couleur on a affaire, on comparera avec les tables établies pour les colorants purs, tables que l'on peut d'ailleurs faire soi-même, si l'on a des produits bien purs.

Échantillon IV, n° 92. — *Bleu méthylène + safranine + phosphine brillante 5G.*

Cet échantillon, d'après les instructions données, devait être teint avec bleu méthylène, safranine et aurophosphine G. M. Michel, n'ayant pas ce colorant, en demanda au fabricant qui le lui envoya.

Or, à l'analyse optique, il fut constaté, en solution acétique (fig. 2) et en solution alcoolique (fig. 1), que la bande était la même pour le jaune de l'échantillon I et pour le jaune de l'échantillon IV ; il n'y avait aucune différence, les deux jaunes étant identiques, l'aurophosphine fournie était de la phosphine brillante.

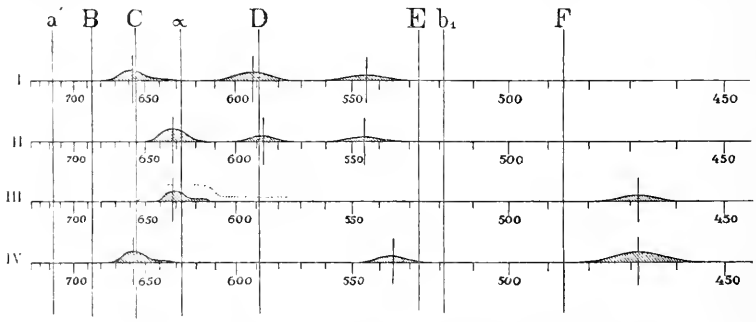


Fig. 1. — Position des bandes en solution alcoolique. (Grand spectroscope.)

II. — $\lambda = 630{,}8$; $\lambda = 588$; $\lambda = 544{,}5$.
III. — $\lambda = 630{,}8$; $\lambda = 468$.
I. — $\lambda = 657{,}4$; $\lambda = 592{,}2$; $\lambda = 544{,}5$.
IV. — $\lambda = 657{,}4$; $\lambda = 536{,}5$; $\lambda = 468$.

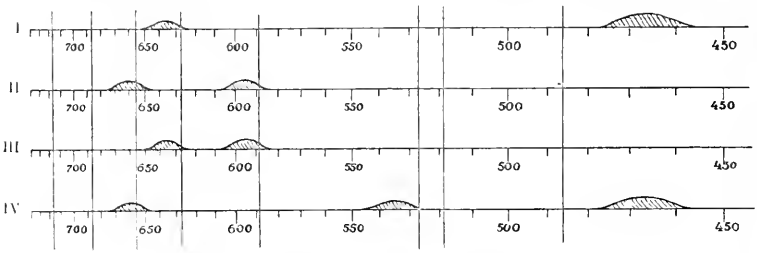


Fig. 2. — Position des bandes en solution acétique. (Petit spectroscope.)

Ces exemples montrent suffisamment tout le parti que l'on peut tirer, dans les industries de la coloration des fibres textiles, de l'analyse qualitative spectrale. Dans un prochain article, nous indiquerons quel matériel il faut employer et comment on arrive à élucider les cas compliqués.

Avec les échantillons que nous donnons aujourd'hui, nos lecteurs pourront se convaincre de l'inefficacité de l'analyse chimique, en essayant dessus les réactions habituelles.

Léon Lefèvre.

SUR LES INCONVÉNIENTS DE LA TEINTURE AU CHROMATE DE PLOMB

Par M. LECLERC DE PULLIGNY (1).

Dans un rapport du 8 avril 1895 au Comité consultatif d'hygiène publique de France (2), M. le Dr Napias fait observer que, parmi les composés plombiques qui occasionnent des empoisonnements graves, le chromate de plomb a été depuis longtemps signalé. Employé sous le nom de jaune de chrome et d'orange de chrome dans l'industrie de la teinture, il avait, il y a une vingtaine d'années, de multiples applications qui tendent à diminuer ; il est en effet remplacé avantageusement dans la teinture

(1) *Bull. de la Soc. d'encour. à l'ind. nat.*, 1902, p. 497.
(2) *Recueil des travaux du Comité consultatif*, année 1895, p. 76.

des textiles de consommation ou d'usage courant par les couleurs jaunes artificielles dérivées de l'aniline ou des alizarines; et ce n'est guère que pour les articles de passementerie et de trélilerie d'or ou d'argent et particulièrement pour les ornements d'église qu'on emploie la teinture au chromate de plomb, à cause de sa résistance à la décoloration sous l'action de la lumière ou de l'humidité, et aussi parce que les pièces teintes ne sont pas attaquées par les insectes; mais malgré que l'usage de la teinture au chromate de plomb ait notablement diminué, elle est encore, paraît-il, à cause des conditions dans lesquelles elle s'opère quelquefois, une cause de danger pour les ouvriers et ouvrières qui ont à manier les fils de coton teints par ce moyen; d'autre part, elle semble avoir été introduite et localisée, depuis quelques années aux environs de Lyon, et c'est pourquoi les accidents qui peuvent en résulter ont attiré l'attention et la sollicitude du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département du Rhône qui, au mois de février 1894, adoptait les conclusions d'un intéressant rapport du Dr Cazeneuve sur ce sujet.

D'après ce praticien, la teinture au jaune de chrome ou chromate de plomb est entrée depuis longtemps dans la pratique industrielle. Le coton, en particulier, soit en pièces, soit en flottes, est soumis à ce mode de teinture, qui s'opère en trempant la matière dans l'acétate de plomb, puis dans un bain de chromate de soude additionné d'acide chlorhydrique. Parfois, suivant la teinte à obtenir, on emploie l'acétate basique de plomb, le chromate de soude, puis enfin, on passe le coton à l'eau de chaux. Le chromate de plomb acide ou basique se dépose sur la pièce ou sur la fibre par double décomposition.

Des lavages minutieux doivent enlever l'excès de chromate plombique. Dans la teinture en pièce, on achève la manutention en apprêtant, puis cylindrant ou calendrant l'étoffe. L'expérience démontre que la teinture en pièce donne des étoffes qui ne répandent dans l'atmosphère aucune poussière plombique par l'agitation ou le froissement. Les pièces de coton teintes au chromate de plomb sous le nom de lustrine sont vendues pour doublure et ne paraissent jamais avoir occasionné d'accidents.

Le coton teint en fils ou en flottes au jaune de chrome est destiné à la fabrication d'étoffes historiées utilisées par les Orientaux ou les populations d'Afrique comme vêtements ou comme tentures. Le fabricant de ces étoffes donne le fil de coton à teindre à un teinturier. De là, ce fil va chez le guimpier qui le dévide et l'entoure d'un fil de cuivre argenté. La matière passe ensuite au tissage.

Généralement, ce fil de coton n'a pas été teint avec tout le soin désirable. Pour diminuer les frais de manutention et livrer le coton teint à un prix aussi bas que possible, le teinturier, très fréquemment, supprime les lavages qui doivent terminer la teinture au chromate pour enlever l'excès de chromate de plomb retenu mécaniquement par la fibre.

Les flottes de coton surchargées de chromate de plomb vont chez le guimpier et sont soumises au dévidage.

Là, l'ouvrière dévideuse prend les flottes les unes après les autres; elle place la main gauche élevée dans l'anse supérieure de la flotte, la main droite baissée dans l'anse inférieure, puis elle étire et bat la flotte en rapprochant et écartant vivement les mains, de façon à dissocier les fils agglutinés par la teinture.

Dans cette opération, l'ouvrière a la flotte à 15 ou 20 cm. de la figure, dans la meilleure position pour respirer et avaler les poussières projetées par les diverses secousses imprimées. Puis la flotte est mise sur un rouet pour le dévidage. Un des bouts est amorcé à une bobine sur laquelle le fil s'enroule au fur et à mesure que le rouet situé au-dessus se dévide.

L'ouvrière a devant elle 20 ou 25 rouets qui commandent autant de bobines. En plus du battage des flottes, elle est chargée de rajuster les fils qui cassent. De ces appareils en mouvement s'échappe d'ailleurs un fin duvet qui concourt également à souiller l'atmosphère. L'expérience démontre depuis plusieurs années que de nombreuses ouvrières ont été littéralement intoxiquées par suite de ces manipulations.

Tous les phénomènes présentés par ces victimes sont les phénomènes de l'intoxication plombique, parfois modifiés ou compliqués de symptômes particuliers dus à l'intoxication par l'acide chromique lui-même.

Les accidents constatés sont tellement graves que telle de ces ouvrières est menacée de mort et la plupart sont condamnées à l'inaction et à un état de santé précaire pendant des années.

On sait en outre pertinemment qu'un grand nombre d'ouvrières ont dû quitter ces ateliers, prises de malaises variables imputés à un état chloro-anémique mal défini, et ont ainsi échappé à une intoxication grave. Elles n'en ont pas moins été condamnées à un chômage très préjudiciable, par suite de l'altération, même momentanée, de leur santé.

Après enquêtes minutieuses faites sur les causes de ces accidents graves occasionnés par le chromate de plomb et les moyens d'y remédier, on a proposé l'interdiction absolue de la teinture du coton en flotte au chromate de plomb. La recherche de l'économie dans les procédés de teinture expose constamment les fabricants à recevoir des cotons mal lavés qui occasionnent dans le dévidage une poussière de nature très toxique. D'autre part, on avait pensé que le jaune de chrome ou chromate de plomb pouvait être remplacé avantageusement par des couleurs artificielles telles que la « chrysamine », la « chrysophénine » etc., qui ne sont pas toxiques et qui peuvent remplir le même but. Les frais de manutention pour la teinture ne dépassaient pas, paraît-il, ceux de la teinture au jaune de chrome.

C'est sur ces indications que M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie a provoqué de la part de l'inspecteur divisionnaire de la 11e circonscription, en résidence à Lyon, une étude sur les moyens de remplacer le chromate de plomb par quelque autre colorant approprié dans la teinture des fils de coton destinés à recevoir les fils d'or ou d'argent.

Les essais qui ont été faits, à la demande de ce fonctionnaire, par une grande maison de teinturerie de Lyon n'ont pas donné de résultats entièrement satisfaisants. Un nouveau jaune jaune de primuline diazoté sur la fibre et développé en soude, a trompé la confiance de ces teinturiers, qui ont encore essayé sans succès l' « auramine », qui donne un jaune moins beau, moins solide et résistant moins à l'air. Autant à dire de la « chrysophénine » qui donne un jaune assez beau, n'attaquant par les fils d'or ou d'argent qui le recouvrent, mais qui se décolore un peu à l'air et à la lumière.

Après avoir consciencieusement poursuivi leurs

essais pendant plusieurs mois, ces industriels ont conclu que c'est le jaune de chrome qui donne au fil les meilleures qualités pour recevoir l'or et l'argent.

L'intérêt que présente le remplacement du chromate de plomb par une autre substance est cependant certain, car les intoxications par ce produit toxique ne sont pas limitées à la région lyonnaise.

En Angleterre, M. le Dr Robert Smith a constaté une véritable épidémie d'intoxication saturnine dans une filature de coton où l'on fabriquait une étoffe de couleur rouge, au moyen de fils teints au bichromate de plomb. Il se dégageait une épaisse poussière jaune pendant la manœuvre des métiers. Par la suite, les fils furent livrés dans de meilleures conditions, on fit porter aux ouvriers des masques en mousseline, et la maladie disparut peu à peu (1).

Dans une usine, une ouvrière qui dévidait des fils de coton teints au chromate de plomb et en même temps les peignait pour les mettre en écheveau, fut empoisonnée par les poussières plombiques. L'enquête du coroner démontra que d'autres ouvrières de la même fabrique étaient également atteintes de saturnisme (2).

D'autres étoffes, teintes aux préparations plombiques, exposent les ouvriers qui s'en servent à l'intoxication saturnine. Il en est ainsi des tissus de laine avec pointillé de coton jaune dits « waterproofs », fabriqués à Rouen ou à Lyon. Le coton qui y entre a subi la même préparation que les mèches à briquet dont il nous reste à parler.

Déjà, en 1875, on voyait figurer, dans la statistique des saturnins des hôpitaux de Paris, un groupe d'ouvriers désignés comme passementiers : c'étaient des ouvriers employés à la fabrication des mèches à briquet. Ces mèches sont faites avec des fils de coton de qualité inférieure qui sont successivement trempés dans le chromate de potasse, puis dans l'acétate de plomb, et travaillés ensuite en forme de mèches. Cette industrie a été, paraît-il, assez féconde en accidents, particulièrement à Rouen, où elle avait pris, il y a quelques années, une importante extension et d'où elle a disparu depuis.

Des renseignements qui précèdent, il semble qu'on peut dégager plusieurs faits à peu près certains :

1° L'intoxication par le chromate de plomb est réelle et mérite d'appeler l'attention ;

2° Les couleurs dérivées de la houille n'ont fourni aucun succédané satisfaisant du chromate de plomb et possédant comme cette couleur :

a. Une grande résistance à l'action de la lumière et de l'humidité ;

b. Un certain pouvoir antiseptique qui défend les tissus contre l'action des insectes.

Je voudrais appeler l'attention de la Société et des industriels sur une réaction chimique qui pourrait peut-être fournir la solution cherchée. Elle a été signalée pour la première fois par Leclaire qui la décrit de la façon suivante :

« En prenant une solution de bichromate de potasse et en la laissant bouillir avec 50 % environ de son poids d'oxyde de zinc, le sel acide se décompose ; on obtient un précipité d'un chromate de zinc d'une couleur bouton d'or, et il reste dans la dissolution du chromate de potasse, lequel, à son tour, mélangé après décantation, avec du sulfate de zinc, donne en précipité un nouveau chromate de zinc nuance citron. »

En dehors des doubles décompositions qui sont décrites ci-dessus, on pourrait peut-être en essayer d'autres en trempant successivement les matières dans un sel soluble de zinc, sulfate ou chlorure, puis dans un chromate alcalin. Il semble que l'une ou l'autre de ces réactions pourrait fournir à l'industrie un procédé de teinture analogue à celui qui donne le jaune de plomb, et on peut penser que les chromates de zinc possèdent, autant ou plus que les sels de plomb, les deux qualités qui font rechercher ces produits toxiques dans l'emploi qui nous occupe.

En effet, les sels de zinc sont plus stables que les sels de plomb, puisqu'ils ne craignent même pas la sulfuration : témoin le blanc de zinc, dont la supériorité sur le blanc de céruse, au point de vue de la conservation, n'est pas discutée.

D'autre part, tous les sels de zinc et tous les chromates ont un certain pouvoir microbicide, de sorte que le coton teint au chromate de zinc et retenant une certaine quantité de chromate de potasse, se conserverait sans doute aussi bien que le coton teint au chromate de plomb.

Enfin, j'ajouterai que les sels de zinc sont, en ce qui concerne le zinc, complètement inoffensifs pour la santé des hommes et des animaux.

Il est certain que les industriels qui teignent le coton en jaune abandonneraient sans hésiter une teinture qui empoisonne les ouvriers, s'ils pouvaient le faire sans diminuer la qualité de leurs produits et sans augmenter leurs dépenses.

Ceux qui leur fourniront le moyen d'assainir une industrie jusqu'ici insalubre auront apporté une modeste, mais utile contribution au progrès humain.

SÉCHOIRS ET ÉTUVES A EAU GANDILLOT A HAUTE TEMPÉRATURE

Le système de chauffage de ces étuves est constitué par des petits circuits formés de tubes en fer, contenant un mélange d'eau et d'air qui peut atteindre rapidement une forte température avec une vitesse de translation considérable.

Il s'ensuit que, sous un très faible volume de liquide, qui se renouvelle très rapidement, la quantité de calories transportées est considérable et on obtient promptement une vive chaleur, extrêmement régulière.

On a pu atteindre une température de 225° C. dans ce système d'étuve et cuire du pain aussi rapidement que dans un four de boulanger.

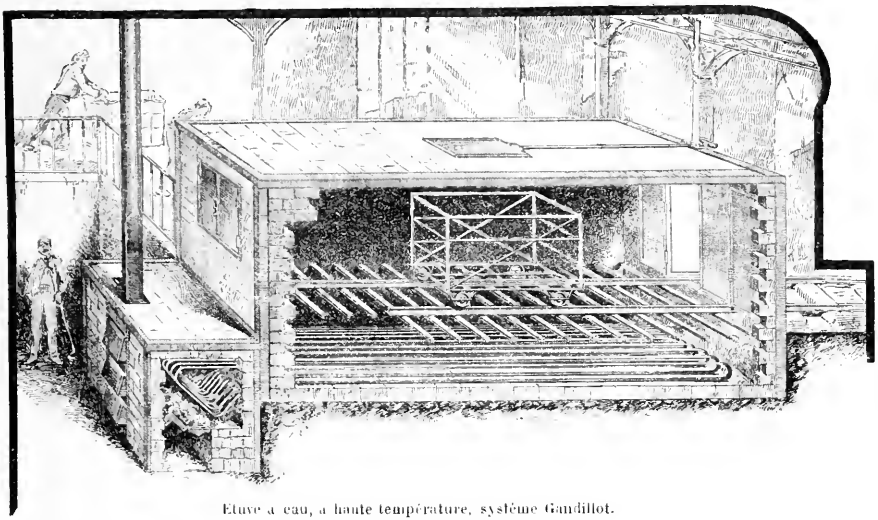
La température, malgré qu'elle soit haute, se maintient très régulièrement ; pendant deux heures, on a pu la conserver exactement *entre 199 et 201°*.

En outre, la température peut être réglée beaucoup plus basse, 50° C., par exemple. On voit donc la facilité de conduite et les services

(1) *The British medical Journal*, 7 janvier 1882.
(2) *Id.*, 5 janvier 1895.

que peuvent rendre ces étuves, par la variation considérable de la température.

Elles sont en outre d'une propreté remarquable, aucune poussière n'y pénètre, la chaleur est très régulière dans toute l'étendue de l'étuve; elle peut être modifiée assez rapidement.



Etuve à eau, à haute température, système Gandillot.

Elles n'ont besoin d'aucune pièce mécanique, ni robinet, ni bouchon; c'est-à-dire que l'entretien en est pour ainsi dire nul et que l'appareil, dans son ensemble, est extrêmement robuste.

Ce système d'étuve, qui est breveté, est susceptible de nombreuses applications dans beaucoup d'industries.

L. P.

NOUVELLES COULEURS

Bordeaux métachrome. — Orange métachrome R. (*Act. gesell.*)

(*Échantillons nos 85 et 86.*)

Ces deux colorants sont de nouvelles marques de la série des couleurs métachromes dont nous avons déjà parlé (voy. *R. G. M. C.*, t. 5, p. 117).

Emploi et propriétés identiques à ceux indiqués.

Bleu au soufre L extra (*Act. gesell.*)

(*Échantillon n° 88.*)

La teinture et le développement, sur la fibre de cette couleur, s'effectuent comme pour les bleus de cette nature, c'est-à-dire en bain de sulfure de sodium et vaporisage oxydant.

Pour monter le bain, on commence par dissoudre le colorant avec deux à trois fois son poids de sulfure et 10 %, du poids du coton, de lessive de soude. Avant d'ajouter cette dissolution au bain, on fait bouillir celui-ci en l'additionnant de 5 gr. de carbonate de soude par litre et on termine le montage en ajoutant, suivant la concentration du bain, 5 à 30 gr. par litre de sel marin ou de sulfate de soude calciné. On fait bouillir à nouveau, arrête la vapeur et entre le coton, en laissant tomber la température vers 80° C. Après une heure, on sort le coton, on le tord, et on l'essore; il doit être très légèrement et très uniformément humide.

La nuance est développée par un traitement à l'air et à la vapeur d'eau, à 80-90° C. On prend, pour cela, un appareil spécial ou on arrange l'appareil qui a servi à la teinture même. L'important est d'éviter la chute, sur le coton, de l'eau de condensation, chaque goutte produirait une tache empêchant le développement. Il importe aussi que le coton après teinture ne soit pas lavé à fond, car la présence de soude et de sulfure de sodium est indispensable au développement.

D'après les fabricants, 2 à 2,5 % de colorant serait suffisant, en bain continu, pour donner une bonne nuance moyenne.

Le bleu au soufre L extra résiste très bien à la lumière et au savon bouillant; sa résistance aux acides, aux alcalis et au frottement est également bonne; la résistance au chlore est médiocre.

ALIZARINE CELESTOL R (*Bayer*).

(*Echantillon n° 87.*)

Ce nouveau colorant d'alizarine teint la laine en bain acide ; la nuance est vive et unit bien. La solidité de la teinture à la lumière et aux acides permet de combiner l'alizarine célestol R aux autres colorants possédant les mêmes propriétés et d'obtenir des nuances grand teint.

La teinture s'effectue sur bain de sulfate de soude 10 % et d'acide sulfurique 3 %.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 13 décembre 1901.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. J. Reber, président ; Piequet, Le Roy, Balanche, Hoffmann, Marie, Buguet, Gascard père, Ch. Reber.

Absents et excusés : MM. Emile Blondel et Schell.

M. le Président donne lecture du procès-verbal de la séance du Comité de Chimie de la Société Industrielle de Mulhouse, annonçant le décès de M. Fritz Rettig. Notre Comité, dont plusieurs membres ont entretenu avec M. Rettig les plus cordiales relations, s'associe aux vifs regrets exprimés par la Société Industrielle de Mulhouse.

M. Hoffmann lit une note sur *L'évolution de la chimie des parfums*. Dans cet intéressant travail, notre collègue expose aux Comité les différentes phases industrielles parcourues par la fabrication synthétique des essences et parfums. M. Hoffmann présente simultanément de nombreux échantillons artificiels de vanilline, de coumarine, d'héliotropine, de musc, d'essences de roses, de néroly, etc. Le Comité de Chimie adresse ses vifs remerciements à M. Hoffmann ; il demande l'insertion au Bulletin et un tirage à part de 50 exemplaires pour l'auteur.

Lecture est donnée d'un travail original de notre collègue, M. E. Schell, sur *Un point de la constitution de la laine*. Le Comité remercie notre collègue de cette intéressante communication. Il demande l'impression au Bulletin et un tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur.

MM. Piequet et Le Roy, délégués par le Comité de Chimie et par la Société Industrielle, pour les représenter à la cérémonie du Cinquantenaire Berthelot, le 24 novembre 1901, rendent compte au Comité de leur mission. Ils disent l'inoubliable éclat de cette manifestation scientifique, dans le cadre grandiose de la salle des fêtes de la Sorbonne, rehaussée par la présence du Président de la République, des membres du gouvernement, des présidents du Sénat et de la Chambre, de nombreux sénateurs, députés, académiciens, notabilités scientifiques, députations des académies, universités ou sociétés scientifiques françaises ou étrangères. Des places avaient été réservées près de la tribune officielle à la délégation de notre Société ; l'envoi de l'adresse et de la Société Industrielle de Rouen est mentionné au compte rendu de la fête dans le *Journal officiel* de la République française (numéro du 19 décembre 1901). Les délégués terminent leur rapport verbal, et expriment leur reconnaissance en remerciant le Comité de la mission d'honneur dont ils ont été investis.

Le Comité de Chimie remercie les délégués de leur communication et du dérangement qu'ils ont bien voulu s'imposer pour représenter la Société Industrielle en cette circonstance.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 17 janvier 1902.

Sont présents : MM. J. Reber, président ; Blondel, Piequet, Hoffmann, Le Roy, Courtonne, Marie, Balanche, Mueller, Besselièvre, Monet, Michel, Ch. Reber, Buguet, Lecœur.

Lecture est donnée d'une lettre de la chambre de commerce de Rouen, transmettant une demande de situation dans l'industrie, formulée par M. Haas, chimiste à Mulhouse. Le Comité ne peut qu'indiquer au demandeur d'insérer lui-même ses offres dans notre Bulletin, à la partie réservée aux annonces.

Le Comité de Chimie examine successivement les différents sujets de conférence proposés par l'Ecole libre des Sciences politiques. Il porte son choix sur les trois sujets suivants :

La colonisation en Tunisie, par M. D. Zolla.

Les provinces artistiques, par M. De la Lande de Calan.

La Sibérie et le Transsibérien, par M. Paul Leroy-Beaulieu.

MM. les rapporteurs chargés d'examiner le travail de M. Kostanecki : *Synthèse de la Lutéoline*, accompagné d'échantillons, déposent leurs conclusions. Ils adressent leurs félicitations à l'auteur et demandent qu'il veuille bien condenser ses recherches en un mémoire original destiné au Bulletin.

M. E. Blondel donne lecture d'une note sur l'Indanthrène, nouvelle matière colorante bleue, fabriquée par la *Badische Anilin und Soda Fabrik*. M. Blondel présente au Comité de nombreux échantillons teints avec ce produit. Le Comité remercie M. Blondel ; il demande la lecture en séance et l'impression au Bulletin.

L'ordre du jour appelle l'élection des membres du bureau du Comité pour 1902. Sont élus :

Président.....	MM. J. Reber.
Vice-Président.....	O. Piequet.
Secrétaire.....	G. Le Roy.
Secrétaire-adjoint....	Mueller.
Délégué à la publicité.	Hoffmann.
— au règlement.	Wallon.
— aux prix.....	Buguet.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 14 février 1902.

Sont présents : MM. J. Reber, président ; Piequet, Balanche, Gascard père, Hoffmann, Buguet, Marie, Blondel, Ch. Reber, Le Roy, Besselièvre, Mueller, Kop, Kien.

La séance est ouverte à 5 heures.

L'ordre du jour appelle la lecture du rapport, sur une demande de prix, relative à l'emploi du kaolin, par M. Bernfeld, de Rosemberg. MM. les rapporteurs concluent qu'il n'y a pas lieu de décerner de prix.

MM. les rapporteurs chargés d'examiner le travail de M. Kostanecki sur « la synthèse de la lutéoline »,

travail déjà récompensé par la Société Industrielle de Mulhouse, déclare que ce travail original mérite tous les éloges; ils demandent qu'il soit accordé à M. Kostanecki une médaille d'or. Le Comité se rallie à ces conclusions.

Le Comité prend connaissance d'un ouvrage de M. G. Jacquemin, intitulé : *Les fermentations rationnelles*. L'auteur a fait hommage de cet ouvrage à la Société. Le Comité adresse ses remerciements à M. Jacquemin et décide que l'ouvrage sera classé dans la bibliothèque.

A propos de l'étude des fermentations, M. Picquet rappelle au Comité les intéressants travaux sur ce même sujet effectués par notre collègue M. Rosenstiehl.

Le Comité chargé d'examiner la demande de prix formulée par la Compagnie Howatson (de Neuilly), au sujet d'un système d'épuration des eaux, déclare ne pouvoir donner son avis sur la valeur technique de ce procédé; les éléments d'appréciation sur le fonctionnement pratique et industriel ne pouvant lui être soumis d'une manière effective.

Le Comité examine la demande adressée par M. Rolffs, auteur d'un procédé breveté sur l'application de la photographie à la gravure des rouleaux d'impression. L'auteur demande s'il peut poser sa candidature pour concourir à l'un des prix proposés par la Société. Les délais pour le concours étant expirés, la question se trouve reportée pour le concours de 1902. L'auteur devra donc formuler une nouvelle demande.

Le Comité procède successivement à la lecture des plis cachetés, ouverts à la dernière assemblée générale et renvoyés à son examen. Ce sont les plis cachetés :

N° 298, déposé par M. Le Roy, le 14 janvier 1891. Ce pli est relatif à un nouveau procédé de séparation analytique du cobalt et du nickel d'avec le fer par électrolyses successives avec renversements anodiques du courant. — Ce pli sera publié dans le Bulletin, s'il y a lieu, après examen d'un rapporteur. L'auteur accepte la publication.

N° 305. Pli cacheté déposé le 4 mars 1891 par MM. Waddington et fils, ce pli est « relatif à l'application de l'ammoniaque comme véhicule pour transporter les huiles végétales et animales, les cires et les résines sur les fibres textiles ». — Renvoyé à l'examen d'une Commission aux fins de publication dans le Bulletin.

N° 306. Pli cacheté déposé le 4 mars 1891 par MM. Waddington et fils, « sur une machine destinée à teindre, apprêter, laver, imprégner et sécher les fibres textiles, soit en nappe de batteurs, soit à tout autre degré de préparation, soit en tissus épais ». — Ce pli est renvoyé à l'examen d'un rapporteur.

N° 317. Pli cacheté déposé le 17 juin 1891 par M. Le Roy. Ce pli « donne la description d'un procédé d'extraction, par électrolyse, en liqueurs ammoniacales du cobalt et du nickel, dans les minerais de la Nouvelle-Calédonie ». L'auteur demande la publication au Bulletin. — Accordé.

N° 320. Pli cacheté déposé le 27 juillet 1891 par M. André Dubosc, « traité de l'azurage des cotons en canette ou en pelote préalablement blanchis dans un appareil vide ». — Renvoyé à l'examen d'un rapporteur.

N° 321. Pli cacheté déposé le 4 août 1891 par MM. A. Dubosc et Hermite, relatif « à un procédé de fabrication de la nitrocellulose sous l'action du vide ». — Renvoyé à l'examen d'un rapporteur.

N° 323. Pli cacheté déposé le 17 août 1891 par M. Le Roy, relatif « à un nouveau procédé d'enrichissement en cobalt ou nickel des minerais néo-caledoniens par électrolysage des minerais convenablement réduits ». — Ce pli sera déposé aux archives.

N° 329. Pli cacheté déposé le 2 décembre 1891 par M. Schlumberger, pour « un moyen d'extraction d'une gomme artificielle des eaux résiduaires de la fabrication de la pâte de bois (ou cellulose) par le bisulfite ». — Le Comité décide d'en publier la teneur, en mémoire de notre regretté collègue, feu Schlumberger.

N° 330. Pli cacheté déposé le 7 décembre 1891 par M. Le Roy. Ce pli est relatif « à un procédé de préparation de bisulfites de soude industriels peu congelables, obtenus par l'emploi des eaux glycérineuses industrielles dans la fabrication des bisulfites ». — Le Comité décide la publication au Bulletin.

N° 332. Pli cacheté déposé le 30 décembre 1891 par M. Le Roy, relatif « à un nouveau modèle de pipette pour dosages techniques dans les ateliers ». La description de cet instrument a été publiée dans le Bulletin en mars 1892. — Renvoyé aux archives.

L'impression est également demandée pour le pli cacheté n° 331, déposé par M. Rosenstiehl le 24 décembre 1891.

M. J. Mueller entretient le Comité de ses recherches personnelles sur le mouillage du coton par le savon. Notre collègue a trouvé expérimentalement que le savon mouille mieux que le sulforicinate. M. Mueller présente au Comité toute une série démonstrative d'écheveaux ainsi traités après teinture.

M. Blondel émet sur cette question quelques observations personnelles complémentaires.

Le Comité remercie M. Mueller de sa très intéressante communication et le prie de la relater en une note qui sera lue à l'une des prochaines assemblées générales pour être ensuite insérée dans le Bulletin.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

Séance du 14 mars 1902.

Sont présents : MM. Picquet, vice-président; R. Kœchlin, Blondel, Kurz, Ch. Reber, Gaspard père, Le Roy.

Absent et excusé par lettre : M. J. Reber, président.

Le Comité procède à l'examen des plis cachetés ouverts en assemblée générale le 7 mars dernier, ce sont :

1° Pli cacheté n° 341 A, déposé par la Société anonyme des Matières colorantes de Saint-Denis le 1er mars 1892, auteurs MM. Poirier et Ehrmann. Ce pli est relatif à « deux matières colorantes tirant sur coton mordancé au tannin et partant de l'acroléine ».

2° Pli cacheté n° 342 B, par les mêmes auteurs, relatif à des « matières colorantes obtenues en partant de la diméthylaniline ».

3° Plis cachetés n°s 343 C et 344 D, des mêmes, relatifs à « la préparation des matières colorantes dérivées de la nitrosodiméthylaniline ». — Ces quatre plis seront déposés aux archives.

MM. les rapporteurs chargés d'examiner les plis cachetés lus à la dernière séance et soumis à leur approbation, proposent de déposer aux archives les plis n°s 305 et 306 et de publier dans le Bulletin les plis n°s 298, 317, 321. Adopté.

M. Kurz retire le pli cacheté n° 617, déposé par lui au siège de la Société industrielle du 19 février 1901, afin de pouvoir donner communication de sa teneur au Comité, et demande à ouvrir son pli cacheté en séance pour en donner immédiatement lecture. Ce pli est relatif à l'action de l'acide tannique sur les indigos. Notre collègue a constaté la formation d'un composé particulier qu'il appelle tannin-indigotine ; il a fait différents essais d'application de ce produit à la teinture des tissus et à l'impression sur étoffes. Le Comité, vivement intéressé par cette communication, demande à M. Kurz de rédiger une note sur la question et d'en donner lecture en séance générale. Le Comité demande l'impression au Bulletin et un tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur.

Le Comité procède à la nomination d'une Commission pour étudier la participation de la Société industrielle à l'Exposition coloniale d'Hanoï en 1902. Le bureau du Comité est désigné à cet effet.

La séance est levée à 7 heures.

Séance du 18 avril 1902.

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : M. J. Reber, président ; MM. Em. Blondel, Piequet, Balanche, C. Reber, Foulanès, Marie, H. Courtonne.

Excusés : MM. Hoffmann et G.-A. Le Roy.

Le Comité décide l'envoi aux archives de l'ouvrage de M. J. Dépierre : « *La toile peinte à l'Exposition de 1900* ».

MM. Piequet et C. Reber acceptent d'examiner les plis cachetés suivants :

N° 346, 21 mars 1892, Société des Matières colorantes de Saint-Denis : « *Préparation de nouvelles matières colorantes sulfurées* », par MM. Poirier et Ehrmann.

N° 347, 21 mars 1892. Société des Matières colorantes de Saint-Denis ; « *Préparation d'induline soluble* », par MM. Poirier et Ehrmann.

N° 348, 6 avril 1892, Société des matières colorantes de Saint-Denis : « *Sur la nitrosométhyldiphénylamine* », par MM. Poirier et Grimaux.

M. Piequet prend la parole pour informer le Comité que le Comité de Chimie de la Société de Mulhouse célébrera le 6 juin prochain le 25e anniversaire de la nomination de M. Albert Scheurer comme secrétaire de ce Comité.

Sur la proposition de M. Piequel, notre Comité décide de s'associer à cette manifestation de sympathie en l'honneur du distingué savant et il prie notre collègue de rédiger la dépêche qui sera adressée à M. Albert Scheurer à cette occasion.

La séance est levée à 5 heures 3/4.

Séance du 9 mai 1902.

La séance est ouverte à 5 heures 30.

Sont présents : MM. J. Reber père, président ; O. Piequet, Kohn, Balanche, Justin-Mueller, Monet, Kien, Buguet, Gascard père.

M. le Président soumet au Comité la note de M. Kurz, de laquelle il a été question dans la dernière séance générale, afin de savoir s'il y a lieu de la publier dans le Bulletin de la Société. Le Comité décide que, vu que la dite note a déjà paru dans des revues techniques, et vu que récemment une note publiée ailleurs, puis communiquée à la Société, a été retirée, la note de M. Kurz ne peut être publiée dans le Bulletin de la Société.

M. Piequet remet trois plis cachetés de M. Poirrier, et le Comité prie M. Justin-Mueller de les soumettre à un examen.

M. Piequel lit ensuite une lettre de MM. Soustre et Faure, de Bordeaux, qui demandent à la Société une méthode pour solidifier, de façon à pouvoir en former des morceaux, de l'indigo végétal pâteux du Tonkin. M. Justin-Mueller propose d'ajouter à cet indigo pâteux des gommes ou des corps amylacés. Le Comité prie M. Piequet de répondre à la dite lettre.

M. Piequet donne encore communication d'une étude qu'il a faite sur l'emploi de l'acide formique en remplacement de l'acide acétique. L'acide formique se trouve depuis peu dans le commerce à des prix pouvant rivaliser avec ceux de l'acide acétique. Le Comité demande lecture en séance générale et l'impression au Bulletin de l'intéressante communication de notre collègue, avec tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 13 juin 1902.

La séance est ouverte à 5 h. 1/2.

Sont présents : MM. Reber père, président ; Piequet, E. Blondel, E. Kœchlin, Lailler père, Courtonne, Ch. Reber, Lecœur, Hoffmann, Justin-Mueller, Buguet.

M. Émile Blondel a fait part au Comité de la chaleureuse et cordiale réception qui lui a été faite à Mulhouse et de l'inoubliable souvenir qu'il a rapporté de la fête donnée en l'honneur de M. Albert Scheurer. M. Blondel référera, en outre, de sa mission en séance générale.

M. le Président donne connaissance du contenu d'une lettre de MM. Soustre et Faure. Ces Messieurs remercient le Comité des indications qu'on leur a données et annoncent l'envoi d'échantillons.

M. Prévost a envoyé un ouvrage de la Société *Badische Anilin und Soda Fabrik*. Des remerciements seront adressés à notre collègue, M. Prévost, ainsi qu'à la dite Société.

M. Justin-Mueller lit un rapport sur les plis cachetés n°s 346, 347 et 348, qu'il a examinés. Le Comité vote l'impression de ces plis au Bulletin, suivie du rapport de notre collègue.

La séance est levée à 6 h. 45.

Séance du 11 juillet 1902.

La séance est ouverte à 5 heures.

Sont présents : MM. Piequet, vice-président ; Balanche, Lailler père, Monet, A. Dubosc, Hoffmann, Kopp, Buguet, Ch. Reber, Le Roy.

Absents et excusés : MM. Jean Reber et Blondel.

L'ordre du jour appelle la lecture d'une lettre de M. Fred. Bayer, accompagnant l'envoi d'échantillons de différents produits fabriqués par cette maison. Ces produits sont : 1° une poudre-éclair pour pyrophotographie ; 2° un produit révélateur pour phototypes, dénommé « Edinol » ; 3° un sulfite d'acétone, substitut du sulfite de sodium et du métabisulfite de potassium envisagés comme agents photographiques. Le Comité remercie M. Bayer et décide de renvoyer l'examen de ces différents produits au Comité des Arts photographiques que ces questions concernent spécialement.

M. le Président présente au Comité un ouvrage de M. Dujardin, intitulé : *Traité de la distillation*, qui est adressé au Comité par l'intermédiaire de M. Courtonne. Cet ouvrage, très documenté sur l'historique de la distillation, reproduit un grand nombre de curiosités iconographiques distillatoires. Le Comité adresse ses vifs remerciements à M. Dujardin et décide que l'ouvrage sera classé dans la Bibliothèque.

La présentation de ce *Traité de la distillation* et les différents passages qui y sont consacrés à l'illustre rouennais Édouard Adam, inventeur de la distillation rectification fractionnées industrielles, amènent le Comité de Chimie à remettre en discussion la proposition d'une commémoration de l'anniversaire centennal de Édouard Adam, émise l'an dernier au sein du Comité et ratifiée en Assemblée générale. MM. A. Dubosc et G.-A. Le Roy, membres désignés du Comité d'organisation, exposent au Comité que, par suite de la crise industrielle qui sévit actuellement tout particulièrement sur les industries d'alcool, ils se sont trouvés dans l'impossibilité, malgré des démarches réitérées, de constituer d'une manière suffisante le Comité d'organisation; les différentes personnalités industrielles auprès desquelles des démarches furent faites ayant préféré s'abstenir. Devant ces impossibilités actuelles, le projet adopté par la Société Industrielle s'est trouvé momentanément ajourné *sine die* jusqu'à des temps plus favorables pour sa complète réalisation. Le Comité de Chimie, s'associant aux regrets émis par les organisateurs, se rallie à leurs conclusions et émet le vœu que la réalisation du projet puisse s'effectuer dès que les circonstances seront favorables.

Lecture est donnée de documents (lettres d'invitation, etc.) relatifs au 4e Congrès international de chimie appliquée, qui se tiendra à Berlin, en mai 1903. Le Comité de Chimie invite ceux de nos collègues qui auraient l'intention d'assister à ce Congrès de vouloir bien l'y représenter.

M. Balanche, au nom de M. E. Blondel, absent et excusé, donne lecture d'une note « sur l'élimination des vapeurs nitreuses par absorption ». Dans cet intéressant travail, accompagné de schémas photographiques, M. Blondel indique une série de procédés pratiques et d'appareils simplifiés, faciles à établir dans les ateliers de teintureries pour absorber les vapeurs nitreuses. Ces vapeurs si dommageables à l'hygiène des ouvriers, sont produites au cours de certaines préparations, telles, par exemple, celles des matières colorantes azoïques, des sulfates ferriques et analogues. Au moyen des ingénieux appareils indiqués par notre collègue, il est aisé d'obtenir facilement et pratiquement ce double résultat : assainissement de l'atelier, économie des produits nitreux employés. Ce Comité félicite M. Blondel, il demande la lecture en séance générale, l'impression au Bulletin avec tirage à part de 25 exemplaires pour l'auteur, s'il le désire.

M. Le Roy présente au Comité l'ouvrage de M. Camille Poulenc, intitulé : *Nouveautés chimiques pour 1902*, faisant suite aux précédentes publications annuelles sur les mêmes matières. Il appelle l'attention du Comité sur l'intérêt de cette publication. Le Comité de Chimie verrait avec plaisir la série de cet ouvrage classée dans notre Bibliothèque où elle serait consultée avec fruit. Le secrétaire du Comité est chargé de communiquer à l'auteur ce vœu du Comité de Chimie.

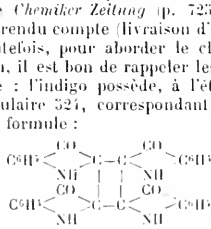
La séance est levée à 6 h. 3/4.

REVUE DES JOURNAUX

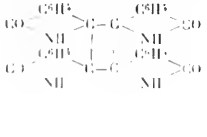
BLEU ET ROUGE D'INDIGO (Contribution à l'étude du), par **W. VAUBEL** (*Zeitschrift für Farben und Textil-Chemie*, 1902, p. 39).

Cette publication comprend trois chapitres : 1° la grandeur moléculaire ; 2° la configuration ; 3° la « bromation ».

Le premier de ces chapitres n'est qu'une répétition de ce travail, tel que l'auteur l'a publié en 1901 dans le *Chemiker Zeitung* (p. 725) et dont la *Revue* a déjà rendu compte (livraison d'octobre 1901, p. 249). Toutefois, pour aborder le chapitre de la configuration, il est bon de rappeler les conclusions de cet article : l'indigo possède, à l'état solide, le poids moléculaire 524, correspondant vraisemblablement à la formule :

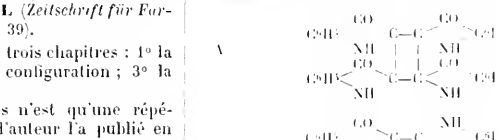


et à l'état gazeux, comme en solution dans l'aniline, le poids moléculaire 262. Le rouge d'indigo qui offre les mêmes propriétés, et qui, lui aussi, fournit à la réduction un produit intermédiaire rouge-brun, aurait la constitution :

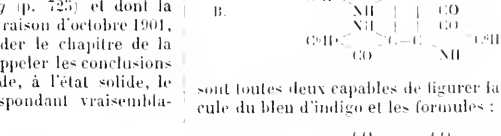


Passons à la configuration ; les formules :

A

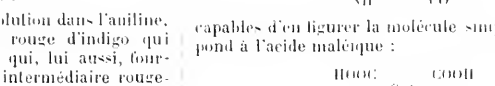


B.

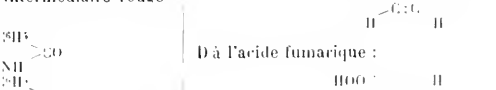


sont toutes deux capables de figurer la double molécule du bleu d'indigo et les formules :

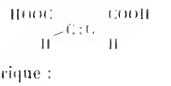
C.



D.



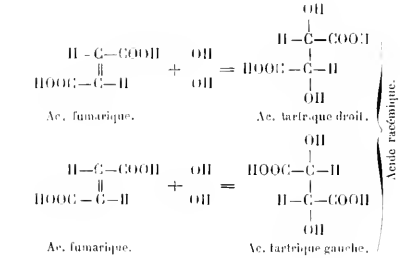
capables d'en figurer la molécule simple ; C correspond à l'acide maléique :



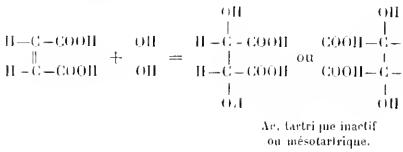
D à l'acide fumarique :

or on sait, d'après les travaux de Kékulé et Anschutz, que l'oxydation au moyen du permanganate engendre les transformations suivantes :

Pour l'acide fumarique :

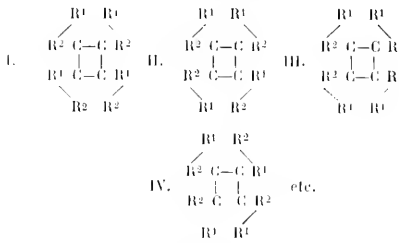


Pour l'acide maléique :

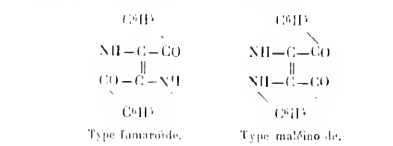


L'acide racémique et l'acide mésotartrique sont tous deux optiquement inactifs, mais le premier se laisse partager en acide droit et acide gauche, ce qui n'est pas le cas du second.

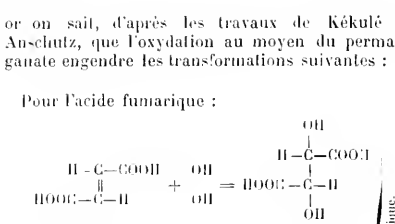
Appliquons ces données au cas de l'indigo; en désignant les groupes substituants par R^1 et R^2, les cas d'isomérie suivants sont possibles :



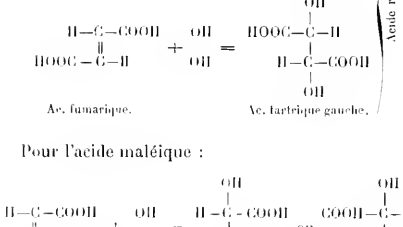
etc., car une cinquième possibilité serait, par renversement, identique à la première), tandis que pour la molécule à l'état de vapeur, les deux cas isomériques suivants sont seuls possibles :



Partons des molécules à l'état de vapeur, et réduisons-les en bleu d'indigo, voici ce que nous obtiendrons :



Formes du blanc d'indigo correspondant à l'acide racémique.



Formes correspondant à l'acide mésotartrique.

Les essais pratiques qui furent entrepris pour obtenir la scission désirée échouèrent à cause de la grande facilité avec laquelle le blanc d'indigo se laisse oxyder. Il ne put non plus être obtenu d'indices d'une activité optique, ni de preuves au moyen de composés d'addition bromés, la scission, soit bromation (3e chapitre), allant, en effet, trop loin.

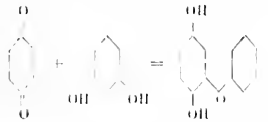
Le problème de la configuration de la molécule du bleu et du rouge d'indigo reste donc non résolu par rapport au caractère *fumaroïde* ou *maléinoïde* de celle-ci. M.-A. D.

PHÉNOCYANINES (Contribution à l'étude des), par **R. MOHLAU** et **K. KLIMMER** (*Zeitschrift fur Farben und Textil-Chemie*, 1902, p. 65).

Les gallocyanines furent découvertes en 1884 par H. Koechlin; à elles se rattachent intimement les colorants connus sous les noms de prune, bleu de gallamine, violet, bleu, indigo et vert gallanil, bleu delphine, coréine RR. De même que d'autres colorants oxaziniques se laissent transformer en colorants plus précieux (tel le bleu nouveau de Bayer à Elberfeld se laisse transformer en bleu nouveau solide, D. R. P. 68381), les gallocyanines sont susceptibles de condensation avec le tétraméthyldiaminobenzhydrol, avec formation de leucobases. C. de la Harpe, en 1893, remarqua une autre propriété des gallocyanines, celle de se condenser avec certains phénols, comme la résorcine, l'acide pyrogallique et aussi des acides naphtolsulfoniques. Les corps ainsi obtenus sont les phénocyanines; ce sont des chromogènes qui se distinguent par leur grande solubilité, leur solidité et la clarté des beaux tons bleus qu'ils donnent avec les mordants.

Les brevets de MM. Durand Huguenin et Cie (D. R. P. 77452, 79839, 84775), par lesquels est protégée la préparation de ces corps, font entendre qu'il y a d'abord formation de composés leucos peu colorés, qui, par oxydation, fournissent des colorants d'un violet bleu plus intense que celui du produit de départ. Les auteurs ont trouvé que la réaction, telle

que la proposent Blumenfeld et Friedlander pour les quinones de séries benzénique et naphtalique :



Benzoquinone. Résorcine. Ether trioxyphénylique.

convient au cas de l'action de la résorcine sur les colorants prune.

La condensation de la résorcine avec la gallocyanine se passe un peu différemment : il y a d'abord union des quantités moléculaires avec dégagement de gaz carbonique :

$$C^{15}H^{12}N^2O^5 + C^6H^6O^2 = C^{20}H^{18}NO^5 + CO^2$$

Gallocyanine. Résorcine.

tandis que dans le cas de la condensation des colorants prune avec la résorcine, il ne s'agit que de la simple addition suivante :

$$C^{16}H^{13}N^2O^5Cl + C^6H^6O^2 = C^{22}H^{21}NO^5Cl$$

Prune. Résorcine.

Les produits obtenus à partir des gallocyanines sont jaunes, cristallisés, facilement solubles dans l'eau. Ce sont des bases faibles et leurs sels sont facilement dissociés par l'eau.

Ceux obtenus à partir des colorants prune possèdent un caractère marqué de bases, et leurs sels sont stables vis-à-vis de l'eau. Tous ces corps donnent, avec les alcalis, des sels facilement solubles, qui ne se laissent pas isoler, et qui en présence de l'oxygène de l'air se transforment en colorants bleus, doués d'un caractère phénolique et à la fois mais très faiblement basique.

M.-A. D.

COLORANTS-*o.*-OXYAZOÏQUES (Sur le développement historique des), par le Dr **SEDLACZEK** (*Zeitsch f. Textil Farben-Chemie*), 1902, 173 et 206).

Cette étude est divisée en trois chapitres :

1° Les colorants disazoïques et polyazoïques.

2° Les colorants monoazoïques dérivant de l'acide picramique ;

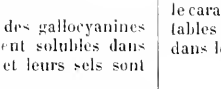
3° Les colorants mono et disazoïques obtenus à partir des *o.*-aminophénols et des di-*o.*-diaminophénols.

I. *Diazoïques et polyazoïques.* — On doit à l'introduction de dérivés *o.*-aminophénoliques une augmentation de la solidité, en même temps qu'un assombrissement de la nuance ; ce caractère est particulièrement évident lors du traitement ultérieur au chrome. Tel, d'après le brevet allemand 113941, le colorant : *ac. picramique* ➝ *acide de Cleves* ➝ *β-naphtol*, qui donne sur laine une nuance d'un violet noir susceptible de passer au noir intense par l'action du chrome, noir en outre absolument stable à la lumière et au lavage. Des colorants proche parents, chez lesquels l'acide amino-*p.*-salicylique remplace l'acide picramique (D. P. 83572 et 84460) ne peuvent aucunement concourir avec ceux-là.

D'après le brevet allemand 78409 on pourrait croire que, seule, la position ortho de l'hydroxyle par rapport au groupe amine, est l'origine de ces propriétés. Tel n'est pas le cas, cependant ; comme le démontre le brevet allemand 110619 (B. F. 272199), il faut ajouter à ces conditions la présence de groupes négatifs dans la molécule de l'*o.*-amino-phénol : en effet, dans la formule : *X* ➝ *acide* **1.8.** *aminonaphtolsulfonique* ➝ *dérivé o.-aminophénolique*, les colorants les plus remarquables sont ceux chez qui le dérivé *o.*-aminophénolique contient des groupes chlore ou nitro, ou surtout les deux à la fois. Les nuances noir-violet passent alors par chromage au vert-noir. — Un choix judicieux permet de prendre des dérivés *o.*-aminophénoliques contenant des carboxyles ou des groupes sulfo : les propriétés restent telles quelles ; seule la solubilité augmente.

Le résultat est plus ou moins favorable, grâce encore à d'autres raisons, et il existe en effet certaines relations entre le choix du dérivé et la structure du reste de la molécule. Ainsi les composés de la forme *Amine* ➝ *acide K* ➜ *dérivé amino-phénolique négativement substitué*, tels que les protégent les brevets allemand 110711 et français 291336, donnent des tons vert à noir-vert sur la laine, et qui après chromage, se distinguent par une stabilité surprenante, tandis que les colorants du même schéma, où l'acide K est remplacé par l'acide H ou l'acide S, restent sans importance technique.

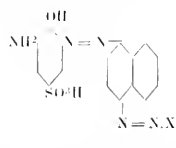
Enfin des colorants qui possèdent simultanément le caractère de disazoïques primaires et celui de véritables colorants sur mordants, tels que ceux décrits dans le brevet allemand 117802, par exemple :



donnent des résultats avantageux.

Chez les disazoïques secondaires formés par des *o.*-aminophénols négativement substitués et l'α.-naphtylamine ou ses dérivés sulfonés en position intermédiaire, tout réside dans le choix du dérivé *o.*-aminophénolique : les 4599 composés de la forme : *ac. o.-aminophénolsulfonique* ➝ *α.-naphtylamine* ➝ *acide naphtolsulfonique*, que nous ont fait connaître les brevets allemand 121427, 124790, 120980, leurs certificats d'addition et le brevet français 314134 n'offrent que des tons d'un noir roux. Le brevet allemand 93443 et le brevet anglais 21437/06 décrivent une combinaison où le choix de l'*o.*-aminophénol est plus heureux : *ac. picramique* ➝ *ac. de Clèves* ➝ *β-naphtol* ; mais on n'en déduit toujours pas les raisons qui le règlent.

Les brevets allemands 121427 et français 280031 protégeant le type : *ac.* **2.***-amino-***6.***-nitrophénol*, **4.***-sulfonique* ➝ *α-naphtylamine (sulfonique)* ➝ *β-naphtol*, fournissent des noirs bleutés. Cela nous montre que la nuance bleue, et, sans doute aussi, l'amélioration des propriétés, proviennent de la présence d'un groupe nitro. Mais ces composés peuvent en outre être envisagés comme dérivant de la **1.4**-naphtylènediamine ; ainsi les colorants du brevet allemand 121427 possédant la constitution :



Employons à la place de l'acide *o.*-nitro-*o.*-aminophénol-*p.*-sulfonique, l'acide *o.*-nitro-*p.*-aminophénol-*o.*-sulfonique (D. P. 123610, B. F. 280031, le groupe azoïque sera placé, par rapport à l'hydroxyle

en para : ces colorants donnent des résultats analogues et même supérieurs. Il semble donc acquis que la liaison azoïque peut être située indifféremment en ortho ou en para, relativement à l'hydroxyle, à la condition, toutefois, que le groupe nitro reste lui-même en ortho. Mais ces causes ne sont pas les seules non plus, et le choix des composants linaux permet d'augmenter encore les qualités de ces produits; ainsi (D. P. 125491) :

Ac. *o*-nitro-*o*.-aminophénol-*p*-sulfonique → α-naphtylamine → ac. **1.8**-dioxynaphtaline-**4**-sulfonique.
Ac. *p*.-nitro-*o*.-aminophénol.-*o*.-sulfonique → α-naphtylamine → ac. **1. 8**.-aminonaphtol-**4**(**5**)-sulfonique.

Quel est maintenant le rôle du groupe sulfo? D'après les brevets allemands 120980 et 121427 et le brevet français 282358, l'absence d'un tel groupe reste sans effet sensible. Le brevet allemand 122894, par contre, admet que la teinte verte du composé *o.-amino*-p.-*nitrophenol*→ α-*naphtylamine*→*acide* **1.8.** *dioxynaphtaline* **4.** *sulfonique* provient de l'emploi de l'acide **1.8**-dioxynaptaline-**4**-sulfonique comme composant final.

Le rôle du chlore est sensiblement le même que relui du groupe nitro : tels, d'après les brevets allemands 124790 et français 283400, les colorants du type : *o.-aminophénol* → α-*naphtylamine* → *X*; ils présentent tout au plus une plus grande vivacité de nuance.

A la place de l'acide *o*.-aminophénolsulfonique négativement substitué dont nous venons d'étudier les colorants il est fait usage dans le brevet français 314134, et avec un égal succès, de l'acide *p*.-chlore-*o*.-aminosalicylique.

II. *Monoazoïques préparés à partir de l'acide picramique.* — Peu employé chez les polyazoïques, l'acide picramique l'est fréquemment chez les monoazoïques. Il en est déjà fait mention dans le brevet 3224. L'important chez ces colorants est le chromage ultérieur qui pousse la nuance vers le brun ou le noir et auquel on doit la solidité de ces corps. Le brevet français 278116 et son certificat d'addition du 29 juillet 1898 comprennent des produits qui teignent la laine du rouge au noir bleu, et donnent par chromage ultérieur un noir intense, agrémenté parfois d'un reflet vert. Les premiers représentants des monoazoïques bruns, dus à l'acide picramique, sont les composés :

Ac. picramique → *m*.-toluylènediamine. } (D. P. 112819.
— → *m*.-phéuylènediamine. }

Seul, des brevets français 284723, 288348 et du brevet allemand 124791, le premier donne une explication de la supériorité des qualités de ces corps sur celles des corps prévus dans le brevet allemand 78409, en attribuant celles-ci à la présence et à la position de l'hydroxyle.

Pour augmenter la solubilité des colorants du brevet ci-dessus (112819) et en même temps pour les amener à fournir des teintes plus égales, on ne fait pas appel à la sulfonation, car, comme le prouvent les brevets allemands 112819, 118013 et français 300958, la solidité au lavage diminue; mais on part des dérivés chlorés **1.2.4.** et **1.3.5.** des diamines.

Outre son emploi dans la préparation de colorants bruns, l'acide picramique n'est guère qu'uniquement utilisé dans celle de colorants noirs.

Là, les composés *ac. picramique* → *ac. périaminonaphtolsulfonique* (D. P. 112280, B. F. 278116) donnent des résultats excellents, tandis que le composé *ac. picramique* → *ac. chromotrope* (D. P. 79471) est trop délicat. On obtient de fort beaux colorants du premier type à l'aide d'acides périaminonaphtol-sulfoniques alcoylés à l'N et à l'aide des acides périacétaminonaphtolsulfoniques (D. P. 111327, B. F. 205253).

Le choix du composant permet de varier les nuances; ainsi, dans le brevet allemand 116980 et le brevet français 280329, on obtient des verts; par exemple le colorant : *ac. picramique* → *ac. β-naphtylaminesulfonique* traité sur la fibre par le chrome fournit des tons vert-olive, qui se distinguent par leur solidité aux alcalis, à l'eau et à la lumière. Les acides α-naphtylaminesulfoniques donnent au contraire des nuances brunes (E. P. 21437[96]). L'acide β-oxynaphtoïque (p. de f. 216°) donne des noirs (D. P. 111330). Le composé : *ac. picramique* → *acide 1.6. dioxynaphtaline 3 sulfonique* (A. P. 664955) teint la laine en violet, et en un noir très résistant, après passage au bain de chrome. L'emploi de monoglycines $R\begin{cases}NH^2\\NHCH^2COOH\end{cases}$ et de diglycines : $R\begin{cases}NHCH^2COOH\\NHCH^2COOH\end{cases}$ fournit des bruns (B. F. 290205, 304736). Enfin le traitement par les sels de cuivre, des fibres teintes à l'aide des colorants des brevets allemands 112280 et 116730 : *ac. picramique* → *ac. périaminonaphtolsulfonique*, convertit ces colorants en produits remarquables, bleus pour la plupart.

III. *Colorants issus d'o-amino-phénols et de di-o-diaminophenols.* — Indépendamment de l'ac. picramique on a utilisé un grand nombre de dérivés mono-nitrés de l'*o*-aminophénol; le brevet allemand 93443 est le premier à en faire mention. Avec les *m*-diamines et les glycines, les résultats sont généralement les mêmes que pour les colorants à partir de l'ac. picramique, abstraction faite de la nuance; les bruns sont souvent plus jaunes ou plus rouges. Dans le brevet français 284741 on voit clairement l'influence du groupe nitro et celle du composant final. Dans le brevet français 305491 et son supplément du 22 août 1901 on voit un colorant, obtenu à partir de pyrazolones non substituées et du **2-3** aminonaphtol, refuser de prendre sur mordant de chrome. L'influence du composant final est probante dans les brevets allemand 118266 et français 292231, où, à la place d'employer les acides péridioxynaphtalinesulfoniques et aminonaphtolsulfoniques, on utilise des acides amino-α-naphtolsulfoniques hétéronucléaires, chez lesquels le groupe sulfo est en β_2, par rapport à l'hydroxyle, et chez qui, par conséquent, la liaison se fait en ortho : les acides **1.5.7.**, **2.5.7.**, **2.6.8.** aminonaphtolsulfoniques et leurs dérivés alcoylés se distinguent en effet par des propriétés remarquables; de même dans le brevet français 301530, l'acide aminonaphtolsulfonique.

On retrouve là bon nombre de colorants qui, traités par les sels de cuivre, fournissent des nuances plus ou moins bleues suivant le composant final, et particulièrement solides (B. F. : 297914, 300275, 305518, 307740, 311889, 312792). Chez les colorants du brevet 307740 l'influence du groupe nitro est très saisissable; la teinte tourne au violet-bleu.

D'après les données du brevet français 300011 on obtient à partir des diazoïques de l'acide *o*-aminonaphtolsulfonique et de ses dérivés d'une part, et du β-naphtol et de ses dérivés d'autre part, des colorants violet rouge, qui, chromés, livrent des bleus très résistants. Le brevet américain 667935 fournit des données exactes sur la combinaison : *ac. 6-nitro-2-aminophénol 4-sulfonique* → *β-naphtol*, qui, au chromage, tourne au violet noir: il laisse entrevoir

qu'un choix convenable de composants permet d'obtenir des noirs. De tels colorants forment en effet l'objet du brevet français 311722.

Les brevets français 307694, 308000, 308558 sont consacrés à une nouvelle classe de colorants préparés grâce à la tétrazotation des *m*-diamines, et qui possèdent des propriétés satisfaisantes. Les mêmes colorants se laissent du reste obtenir par deux voies différentes: brevets français 310957 et 313671.

On a essayé de partir d'un composé ayant un groupe azoïque en ortho et l'autre en para; les résultats obtenus furent loin d'être défavorables: le chrome agit, là aussi, et donne lieu à la formation de belles nuances noires (B. F. 313748).

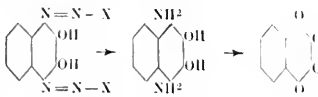
M.-V. D.

NAPHTAZARINE ISOMÈRE (**Sur une**), par **P. FRIEDLAENDER** et **L. SILBERSTEIN** (*Zeitschs. f. Textil und Farben-Chemie*, 1902, 89).

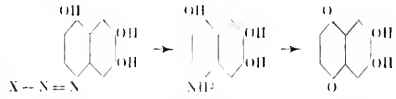
Les auteurs exposent un cas, où, n'obéissant plus à la règle de Libermann et Kostanecki, un corps ne teint pas sur mordants, quoique remplissant toutes les conditions qui, d'après cette règle, sont nécessaires.

Parmi les nombreuses oxynaphtoquinones possibles, la β-oxy α-naphtoquinone : et la « Juglone » : pour les mono-oxydérivés, la naphtazarine : et l'isonaphtazarine pour les dioxydérivés sont seuls bien connus. Pour préparer les isomères, les auteurs partirent des aminonaphtols obtenus eux-mêmes à partir des azoïques dérivant des dioxy et des trioxynaphtalines, en utilisant une réaction connue depuis longtemps et qui consiste à oxyder les aminonaphtols en naphtoquinones. Ainsi les monoazoïques dérivant de la **1.8** dioxynaphtaline, donnent, à la réduction, une aminodioxynaphtaline, qui, oxydée, fournit une oxynaphtoquinone identique à la Juglone, tandis que les disazoïques, par le même procédé, donnent la naphtazarine. — La **1.8.** Naphtylènediamine et le **1.8.** aminonaphtol se comportent de même.

Analogue aussi est la réaction à partir des disazoïques issus de la **2.3.** dioxynaphtaline, avec formation d'isonaphtazarine :



Les monoazoïques donnent naissance à la **1.** amino **2.3**-dioxynaphtaline, mais comme celle-ci ne se laisse pas normalement oxyder, les auteurs préparèrent une trioxynaphtaline, d'après L. Cassella et Cº, par hydrolyse de l'acide **2.3.8.** trioxynaphtaline **6**-sulfonique. Cette **2.3.8**-trioxynaphtaline se combine aux diazoïques en position **5** et se prête ensuite par réduction, puis oxydation à la transformation :



Tandis que parmi les oxynaphtoquinones connues jusqu'ici la β-oxy α-naphtoquinone, la naphtazarine et l'isonaphtazarine teignent les mordants avec intensité, la Juglone ne les teint pas. Or, des deux corps ci-dessus, celui qui résulte de l'action du chlorure de fer sur le **1**-amino **2.3**-dioxynaphtaline, et à qui parait correspondre la formule , est un excellent colorant pour le coton mordancé, tandis que le second est dépourvu de telles propriétés.

L'examen des formules possibles, le parallèle de ces propriétés avec celles relatives de l'hystazarine à l'alizarine démontrent que le pouvoir tinctorial est influencé par la position par rapport aux groupes chromophores, des groupes auxquels est due la formation des laques.

M.-V. D.

HYPOCHLORITE DE SOUDE (**Note sur l'**), par M. **CH. SUNDER** (*Bull. Soc. Mulhouse*, 1902, p. 253).

Le procédé habituellement employé pour fabriquer l'hypochlorite de soude consiste à précipiter une solution de chlorure de chaux par du carbonate de soude.

Pour ne pas trop diluer le produit, on prend de la soude Solvay sèche, que l'on empâte avec de la solution de chlorure de chaux ; le mélange, d'abord très épais, se liquéfie bientôt, le carbonate de chaux devenant cristallin.

Le procédé n'offre pas la moindre difficulté; il arrive cependant que l'hypochlorite de soude obtenu se décompose rapidement sans cause apparente ; la littérature chimique est muette à ce sujet.

Ayant trouvé de la chaux dans un produit décomposé, nous avons recherché s'il lui fallait attribuer la cause de l'instabilité : nous avons mélangé 9 volumes de chlorure de soude avec un volume de chlorure de chaux ; les solutions furent analysées immédiatement et après 24 heures.

	Titre primitif.	Titre après 24 h.
Solution de chlorure de soude.....	100	98,5
— de chaux.....	100	98,3
Mélange de 9 vol. de soude et 1 vol. chlorure de chaux.....	100	97,5

La chaux restée en solution n'a donc pas pu provoquer de décomposition.

Nous avons pensé ensuite à la présence de sels ammoniacaux dans la soude Solvay et nous avons

fait quelques essais pour en déterminer l'influence :

NaOCl. Solution à 3,23 % Cl actif.				Titre.
50cc sol. hypochlorite	+ 0cc NH4Cl 10 %	+ 7,5cc H2O		100
50 —	+ 1 —	+ 6,5	—	85,7
50 —	+ 2 —	+ 5,5	—	52,7
50 —	+ 5 —	+ 2,5	—	16,4
50 —	+ 7,5 —	»		1,1

La décomposition de l'hypochlorite provoquée par le chlorhydrate d'ammonium n'est pas proportionnelle à la quantité de sel ammoniacal ajouté ; elle est plus rapide que n'indiquent les formules :

1° $2NaOCl + 2NH^4Cl = 3NaCl + 3H^2O + 2HCl + N^2$
2° $4NaOCl + 2NH^4Cl = 4NaCl + 4H^2O + N^2 + Cl^2$

D'après la formule N° 2, 0 gr. 75 NH^4Cl décompose 0 gr. 99 de chlore actif, tandis qu'en réalité 1 gr. 6 a été enlevé. La raison est à chercher dans les expériences qui vont suivre.

Quoi qu'il en soit, il aurait fallu 15 gr. NH^4Cl pour décomposer 1 litre de chlorure de chaux 8° ; cette quantité devait être contenue dans les 75 gr. Na^2CO^3 nécessaires à la précipitation d'un litre de chlorure de chaux 8°.

Or, chaque fois qu'il y a eu une portion décomposée de NaOCl, nous avons cherché l'ammoniaque dans la soude venant du même tonneau que celle employée pour la préparation décomposée. Nous n'avons trouvé que des traces d'ammoniaque.

Ce n'était donc pas l'ammoniaque qu'il fallait incriminer

Nous avons remarqué ensuite que certaines fois, la soude Solvay renfermait du fer — probablement comme ferrate — ; mais ni le fer, ni le manganèse, contenus quelquefois dans le chlorure de chaux, ne provoquent de décomposition.

En examinant la soude Solvay de plus près, nous avons constaté, dans certains envois, la présence de bicarbonate. Dans certains échantillons, nous avons trouvé, par la méthode publiée par M. Freyss, jusqu'à 5 % $NaHCO^3$.

En titrant une solution diluée de chlorure de chaux par l'arséniate avec et sans bicarbonate, les résultats sont identiques ; nous avons préparé et analysé les solutions suivantes :

	Titre primitif.	Titre après 24 h.	Titre après 48 h.
1° 200 c.c. $Ca(OCl)^2$ 11°B. (5,53 % Cl act.) + 0 c.c. $KHCO^3$ 10 % + 10 c.c. H^2O	100	99,6	98,6
2° 200 c.c. $Ca(OCl)^2$ 11°B. (5,53 % Cl act.) + 6 c.c. $KHCO^3$ 10 % + 3 c.c. H^2O	100	99,6	95,2
3° 200 c.c. $Ca(OCl)^2$ 11°B. (5,53 % Cl act.) + 0 c.c. $KHCO^3$ 10 % + 2 c.c. H^2O	100	99,6	92,8
4° 200 c.c. $Ca(OCl)^2$ 11°B. (5,53 % Cl act.) + 10 c.c. $KHCO^3$ 10 %	100	99,6	89,5

Dans l'essai N° 4, nous avons 5 gr. bicarbonate par litre de chlorure de chaux 11°. Comme il faut 100 gr. Na^2CO^3 pour précipiter cette quantité de chlorure de chaux, nous avons mis dans les solutions le maximum de bicarbonate pouvant provenir de la soude. Les solutions sont devenues moins stables sans cependant donner de décomposition complète rapide.

Il en est autrement avec l'hypochlorite de *soude*. Nous avons précipité 300 cc. de chlorure de chaux 17° Bè par une solution de 50 gr. Na^2CO^3 dans 250 cc. d'eau tiède ; dans d'autres essais, nous avons remplacé 1-15 % de la soude par du bicarbonate ; avec ces quantités, la décomposition sans être immédiate, atteint cependant la forte proportion de 41 % ; la solution non affaiblie tirait 3,58 % Cl actif = 100 unités.

$NaHCO^3$.	Titre primitif.	Apr. 24 h.	Apr. 48 h.	Apr. 5 jours
0 %	100,0	99,0	98,0	93,1
1 —	100,0	99,0	97,1	92,2
5 —	100,0	99,0	95,1	82,4
10 —	100,0	98,0	91,2	58,8
15 —	98,0	97,1	91,2	58,8

Dans les essais suivants, nous sommes partis d'une solution de chlorure de chaux à 8°Bé que nous avons précipité d'une part avec de la soude pure sèche, d'autre part avec une soude contenant 5 % $NaHCO^3$. Nous avons également étudié l'influence du précipité sur la solution.

	Titre primaire.	Après 24 h.	Décomposé
1° $Ca(OCl)^2$ 8° B.	100	99,1	0,9 %
2° CaO_2OCl^2 8° + Na^2CO^3 pure, la solution restée en contact avec le précipité	94,8	89,7	5,5 —
3° Comme 2°, mais décanté	94,8	85,8	9,5 —
4° Ca_2OCl^2 8° + Na^2CO^3 renfermant 5 % $NaHCO^3$, non décanté	63,9	9,9	84,5 —
5° Comme 4°, mais décanté	63,9	7,8	87,8 —

Comme on le voit, une teneur de 5 % en $NaHCO^3$ est suffisante pour provoquer une décomposition immédiate qui devient presque complète le lendemain. Le précipité conserve un peu.

Suivant le chlorure de chaux employé, la même proportion de bicarbonate donne des décompositions très variables. Cela provient de la plus ou moins grande alcalinité du chlorure de chaux.

Nous avons remarqué que les solutions décomposées de chlorure de soude ne donnent jamais aux doigts la sensation produite par les alcalis caustiques, tandis que les solutions de chlorure de soude stables la donnent toujours.

Nous avons cherché un réactif pour déceler l'alcali caustique dans les hypochlorites, et nous l'avons trouvé dans le chlorure mercurique.

Ce sel ne précipite nullement par le bicarbonate, tandis que le carbonate et l'alcali caustique y provoquent un précipité rouge d'oxyde mercurique.

Pour la recherche de l'alcali caustique dans l'hypochlorite de soude, on commence par s'assurer de l'absence de carbonate ; s'il y a lieu, on s'en débarrasse par addition de chlorure de chaux, on ajoute ensuite le chlorure mercurique.

Nous avons recherché l'alcali caustique par la méthode proposée par Blattner (*Chemiker-Zeitung*, 1892), consistant à titrer par l'acide normal en présence de phénolphtaléine ; d'après l'auteur, celle-ci n'est pas décolorée tant que le produit est alcalin ; nous n'avons pas trouvé le même résultat, le chlorure de soude, même très alcalin, décolore la phénolphtaléine instantanément. Les autres méthodes proposées par le même auteur sont trop compliquées et trop longues pour entrer dans la pratique.

On ne saurait donner aucune formule pour la décomposition de l'hypochlorite de soude.

Si la soude Solvay employée renferme du bicarbonate, celui-ci sera transformé en carbonate neutre tant que le chlorure de chaux renfermera de la chaux caustique.

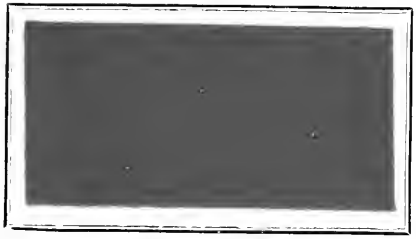
Au moment exact où tout alcali caustique a été consommé, la solution devient déjà instable, au point de perdre 33 % de son chlore actif en vingt-quatre heures.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

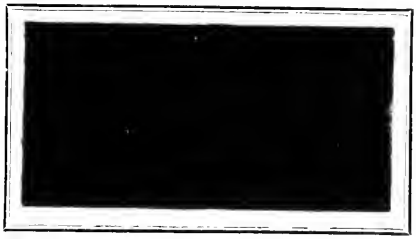
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

N° 72 TOME VI. 1er Décembre 1902.

CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 12.

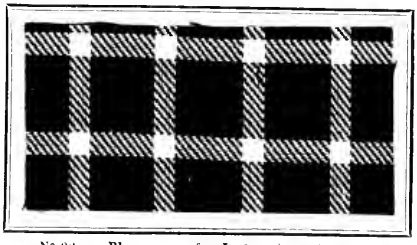


N° 85. — **Orange metachrome R** en pâte (4 0/0). (*Act. ges.*)

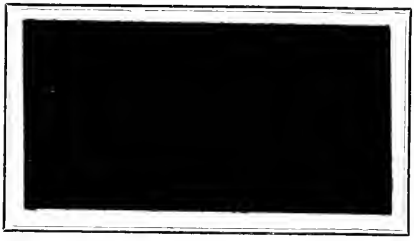


N° 86. — **Bordeaux métachrome R** en pâte (6 0/0). (*Act. ges.*)

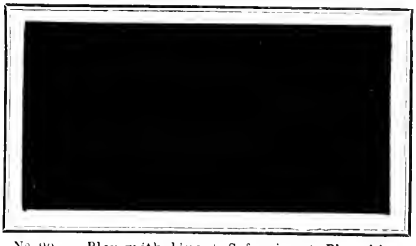
N° 87. — **Alizarine cœrulol R** (0,5 et 3 0/0). (*Bff.*)



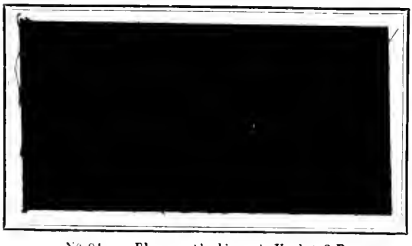
N° 88. — **Bleu au soufre L** (2,5 0/0). (*Act. ges.*)



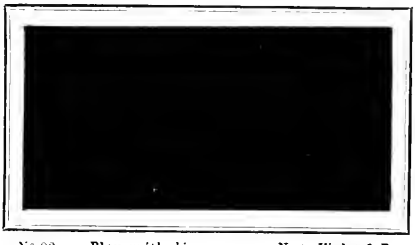
N° 89. — **Bleu methylène nouveau N + Phosphine brillante 5 G.**



N° 90. — **Bleu méthylène + Safranine + Phosphine brillante 5 G.**



N° 91. — **Bleu methylène + Violet 6 B.**



N° 92. — **Bleu méthylène nouveau N + Violet 6 B.**

Une teneur de 0,3 % KHCO³ abaisse la quantité de chlore actif de 76 % en vingt-quatre heures.

Le chlorure de *chaux* exempt de Ca (OH)² ou renfermant 0,3 % KHCO³ ne donne pas de décomposition en vingt-quatre heures.

Cette stabilité plus grande du sel calcique ne se manifeste pas seulement vis-à-vis du bicarbonate, mais également envers la chaleur.

Nous avons chauffé comparativement les chlorures de soude de chaux à 75° et à l'ébullition ; voici les résultats obtenus :

	A froid.	Température à 75° C.	Température à 100° C.	Perte à 100°
$Ca(OCl)^2$	100,0	100,0	98,4	1,6 %
NaOCl).....	100,0	97,8	88,8	11,2 —

Comme on voit, la perte subie par le chlorure de soude est sept fois plus forte que celle subie par le chlorure de chaux.

Le mécanisme de la décomposition du chlorure de soude par le bicarbonate est d'autant plus difficile à saisir que, même la solution de Ca (OCl)² additionnée d'acide minéral, est relativement stable.

	Solut. de $Ca(OCl)^2$ 7° diluée 1 : 10.	Id. + 3 % H_2SO^4 53°.	+ 3 % HCl pur 22°.
Titre primitif ...	100	100	100
Après 1 heure...	—	97,6	97,6
— 3 heures..	—	97,6	93,0
— 18 heures..	85	88,0	81,0

D'après ce qui précède, il sera facile d'éviter la décomposition du chlorure de soude : on n'aura qu'à avoir soin de maintenir constamment de l'alcali libre dans le chlorure de chaux et dans le produit fini ; on se servira du bichlorure mercurique comme réactif en opérant comme dit plus haut.

TEINTURE

TEINTURE DE LA SOIE ARTIFICIELLE à l'aide du 2-7 dioxynaphtalène, par **B. SETLIK** (*Zeitschrift für Farben und Textil Chemie*, 1902, 121).

L'auteur a essayé de teindre la soie artificielle en bains froids à l'aide des « ursols » (paraphénylènediamine, paraaminophénol) et des composés qui leur sont apparentés. En traitant la soie teinte de cette façon par le vitriol de cuivre et ensuite par une solution de sulfate de fer, d'après la méthode indiquée dans le *Farberzeitung* (année 1901, page 18), on obtient des nuances absolument solides. L'auteur, faisant usage de la **2-7** dioxynaphtaline, dont le dérivé nitrosé se trouve sur le marché sous le nom de *dioxine*, obtint une teinte gris-argent ; mais, si l'on a soin de mordancer d'abord la soie artificielle à l'aide de sels métalliques, on obtient une série de nuances mode ; par addition d'acide pyrogallique il y a formation d'un fort joli brun foncé :

1° Soie artificielle non mordancée, traitée avec un 1/2 à 1 % dioxynaphtaline = gris argent.

2° La même, traitée de la même façon puis passée au peroxyde d'hydrogène = gris.

3° Mordançage à l'aide de sulfate de fer : traitement avec 1/2 à 1 % dioxynaphtaline = beige.

4° Même mordançage et même traitement ; puis passer au peroxyde d'hydrogène = beige.

5° Mordancé avec parties égales de sulfate de fer et sulfate de cuivre, traité avec 1/2 à 1 % dioxynaphtaline = brun clair.

6° Même mordançage, même traitement avec 2 ou 4 % dioxynaphtaline = brun foncé.

7° Même mordançage, traitement avec 1 % dioxynaphtaline + 1 % acide pyrogallique = brun cannelle.

8° Mordancer aux vitriols de fer et de cuivre, teindre à la dioxynaphtaline, traiter à l'eau oxygénée puis au chlorure ferrique en solution = brun.

L'oxydation à l'aide d'eau oxygénée permet d'obtenir des nuances plus fortes. Comme mordants, on utilise des sels voulus en solution à 1 ou 2 %. On dissout la dioxynaphtaline dans l'eau chaude à raison de 10 grammes par litre, ajoute du carbonate de soude ou de l'ammoniaque jusqu'à faible réaction alcaline ; la solution s'oxydant facilement à l'air, il importe de la préparer immédiatement avant l'emploi. Après la teinture même, il faut procéder à un léger savonnage, bien laver, et essorer. Le toucher caractéristique de la soie naturelle s'obtiendra par passage dans un bain acidulé d'acide acétique, et son éclat sera renforcé après séchage, grâce à un léger maillochage. Il est bon, en séchant la soie artificielle, de tendre celle-ci légèrement si l'on veut qu'elle conserve son éclat.

L'emploi de cette 2-7 dioxynaphtaline a permis à l'auteur d'atteindre un noir solide, mais d'un prix de revient trop élevé.

M.-A. D.

ACIDE FORMIQUE (Note sur l') et ses applications en teinture et en impression, par **M. O. PIEQUET** (*Bull. Soc. Ind. Rouen*, 1902, p. 412).

Une des conséquences de l'union de la Science et de l'Industrie est ce fait constant que tout progrès réalisé d'un côté trouve aussitôt sa répercussion de l'autre. Si l'industrie a besoin, pour une raison quelconque, d'un produit dont la fabrication est onéreuse, mais dont l'application en grand dépend d'une baisse de prix notable, la chimie s'efforce de réaliser les vœux de sa compagne inséparable ; elle imagine des combinaisons nouvelles, utilise des réactions jusqu'alors inconnues ou négligées, trouve souvent dans des résidus encombrants des sources de précieuses matières premières, et transforme en richesses, les éléments les plus vulgaires.

Par une juste réciprocité, dès qu'un produit nouveau apparaît, ou que, grâce à des procédés de plus en plus perfectionnés, la chimie parvient à mettre à la disposition de l'industrie des corps depuis longtemps connus, mais réservés à cause de leur prix élevé aux recherches de laboratoire, l'industriel s'efforce de tirer parti de la conquête nouvelle, soit comme succédané d'autres composés chimiques, soit en lui trouvant des emplois très différents quelquefois de ce qu'on pouvait attendre.

L'acide formique, que bien des personnes peu initiées aux travaux de la chimie organique croient encore extrait des fourmis, est un des plus récents exemples de ce que nous venons d'exposer.

On trouve l'acide formique à l'état d'acide libre ou de formiate acide dans les fourmis rouges et dans les poils de certains insectes tels que les chenilles processionnaires. Il existe également dans plusieurs liquides du corps : sang, urine, liqueur musculaire. Les feuilles ou aiguilles de pin et de sapin en contiennent aussi, et c'est la source à laquelle puiseraient les fourmis rouges, qui font avec ces aiguilles de vastes demeures atteignant quelquefois deux mètres de hauteur, comme on en rencontre souvent dans les forêts des Vosges.

Rappelons en passant que l'ensemble de la fourmilière et de ses habitants est employé dans la thérapeutique populaire ; on en prépare des bains que l'on dit souverains contre l'hydropisie. L'acide formique proviendrait alors de l'oxydation de l'essence de térébenthine. Les orties lui devraient leurs propriétés irritantes, et on assure que le venin des abeilles et des guêpes en est formé. Nous devons à ce propos faire quelques réserves jusqu'à plus ample informé : il semblerait, en effet, résulter de quelques expériences personnelles récentes que le venin de la guêpe serait alcalin et non pas acide.

Il est à peine besoin de dire que l'acide formique ne saurait être extrait en quantités sérieuses d'aucune des sources que nous venons d'énumérer.

L'acide formique, $CH^2O^2 = CHO.OH$, peut être considéré comme constitué par l'oxyde de carbone auquel seraient ajoutés les éléments de l'eau :

$$CH^2O^2 = CO + H^2O.$$

M. Berthelot en a fait l'objet d'une de ses plus remarquables synthèses ; en chauffant à 100° des ballons de verre contenant de l'oxyde de carbone pur et de la potasse humide, il a obtenu du formiate de potasse d'où il était facile d'extraire l'acide formique.

D'un autre côté, l'acide formique traité par l'acide sulfurique donne, par élimination des éléments de l'eau, de l'oxyde de carbone pur.

Pendant longtemps et jusqu'à ces dernières années, on obtenait l'acide formique par la décomposition de l'acide oxalique en présence de la glycérine. Il se produit de l'acide carbonique et de l'acide formique,

$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CH^2O^2.$$

Théoriquement, une quantité donnée de glycérine anhydre peut décomposer, par additions successives, une quantité infinie d'acide oxalique, puisque la glycérine n'apporte aucun de ses éléments dans la réaction, et revient à son état initial dès que l'acide oxalique est décomposé.

Nous ne nous étendrons pas sur la théorie et les détails de l'opération ; ce procédé est aujourd'hui abandonné et l'acide formique livré aujourd'hui par le commerce se prépare, comme tant d'autres produits, par voie de synthèse.

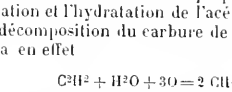
Plusieurs procédés ont été proposés et brevetés dans ces dernières années ; la plupart ont pour base l'oxydation et l'hydratation de l'acétylène provenant de la décomposition du carbure de calcium.

On a en effet

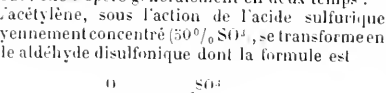
$$C^2H^2 + H^2O + 3O = 2\ CH^2O^2$$

En réalité, la réaction n'est pas aussi simple que pourrait le faire supposer l'égalité chimique ci-dessus ; elle s'opère généralement en deux temps :

L'acétylène, sous l'action de l'acide sulfurique moyennement concentré (50 % SO^4), se transforme en acide aldéhyde disulfonique dont la formule est



Cet acide se dédouble facilement, par hydratation, en acide formique synthétique et acide méthane disulfonique, suivant la réaction



L'acide formique pur cristallise comme l'acide acétique ; ses hydrates sont limpides, incolores, et présentent une odeur piquante peu différente de celle de l'acide acétique.

L'acide à	100 %	marque	26° B.	correspondant à une densité de	1,220
—	90	—	24°	—	1,200
—	80	—	22°	—	1,180
—	70	—	18°	—	1,143
—	50	—	14°,5	—	1,124
—	25	—	8°,5	—	1,062

Le poids moléculaire étant de 46, tandis que celui de l'acide acétique est de 60, il en résulte que l'acide à 60 % type courant remplace sensiblement le double de son poids d'acide acétique ordinaire à 40 %, et correspond presque exactement à l'acide acétique à 80 %. L'acide formique, plus énergique que l'acide acétique, le déplace de ses combinaisons. C'est un dissolvant puissant des oxydes métalliques : les formiates, sauf le formiate de plomb, sont comparables aux acétates comme solubilité. A poids égal, ils renferment naturellement une plus forte quantité d'oxyde que les acétates. Il semble *a priori* que la puissance d'affinité de l'aci de formique doive s'opposer à la dissociation spontanée des mordants de fer, d'alumine, de chrome, dans les cas où cette dissociation doit se produire à une température modérée, comme dans les chambres humides ordinaires ; c'est en effet ce qui passe, et les formiates conviennent mieux aux couleurs vapeur qu'aux couleurs ou aux mordants d'étendage.

Les résultats des essais faits à Mulhouse, il y a plus de quarante ans, n'avaient pas paru encourageants, mais le prix élevé de l'acide formique s'opposait, à cette époque, à son emploi, qui n'eût été intéressant qu'en présence de qualités absolument transcendantes. L'acide formique coûtait alors plus de dix fois le prix actuel, et l'on ne pouvait pas prévoir une diminution aussi considérable que celle qui s'est produite.

D'après les essais d'application qui ont été faits dans toutes les branches de la teinture et de l'impression, on peut considérer l'acide formique comme le succédané le plus complet de l'acide acétique et de la plupart des acides végétaux.

Toutefois, dans la préparation du noir d'aniline pour impression, l'acide formique ne remplace pas dans de bonnes conditions l'acide tartrique et donne un bistre foncé et non un noir. Il est possible que l'étude de cette coloration, qui se développe de la même manière que le noir, puisse présenter un certain intérêt.

Le formiate d'alumine, obtenu en dissolvant la laque égouttée dans l'acide à 60 %, se comporte comme l'acétate, avec une plus grande stabilité. La dissolution est plus rapide que dans l'acide acétique, et on obtient facilement un formiate à 23° Baumé. Ce formiate se comporte comme l'acétate, sauf, comme nous l'avons dit, dans la fixation spontanée.

L'hydrate de sesquioxyde de chrome se dissout également bien dans l'acide formique, mais, d'après nos essais, la dissolution est moins parfaite que l'acétate, et il se forme sur les parois des récipients un dépôt d'oxyde ou probablement d'un sous-sel.

Le formiate d'étain, plus stable que l'acétate, pourra trouver des emplois comme réducteur ou comme élément de charge de la soie.

Par contre, le formiate obtenu par réduction du bichromate de potasse en présence de l'acide nitrique et de la glycérine, formiate qui serait comparable à

l'acéto-nitrate de chrome préparé de la même manière, ne laisse aucun dépôt et se comporte tout à fait bien.

Il est à remarquer ici que l'acide formique donne à la soie autant de craquant que l'acide sulfurique, sans présenter les graves inconvénients de ce dernier au point de vue de la solidité de la fibre et l'altération des couleurs.

Dans la teinture de la laine, l'acide formique remplace avec avantage les autres adjuvants, tels que l'acide oxalique, l'acétate d'ammoniaque, dans la teinture, en particulier dans la teinture en induline.

Les couleurs d'aniline basiques se dissolvent au moins aussi bien dans l'acide formique que dans l'acide acétique, sauf le bleu méthylène, qui se dissout un peu moins bien, et le brun bismarck, qui précipite.

Le tannin se dissout aisément dans l'acide formique, ainsi que le cachou et autres produits analogues.

On a proposé en Allemagne de détruire certains parasites, les rats, par exemple, qui infestent les navires, par l'oxyde de carbone provenant de la décomposition de l'acide formique ou des formiates par l'acide sulfurique. Nous ne saurions recommander ce procédé qui ne détruit pas ces rongeurs, mais les chasse, et qui, par contre, est très dangereux pour l'homme, l'oxyde de carbone n'ayant aucune odeur qui permette de reconnaître sa présence.

Enfin, dans le cas où l'acide acétique serait indispensable, il nous semble que l'acide formique, dont les propriétés générales sont si voisines, constituerait le dénaturant par excellence.

NOUVEAU NOIR D'OXYDATION (Note sur un) ou noir vapeur inverdissable (1), par MM. **ED. ULLRICH** et **V. FUSSGAENGER** (*Bull. Soc. Mulhouse*, 1902, p. 264) (2).

Le noir d'oxydation ou noir vapeur employé jusqu'à présent en teinture et en impression a l'inconvénient de verdir facilement, soit par l'action d'acides faibles, comme en contient la sueur, soit par l'action de réducteurs tels que l'acide sulfureux qui est souvent contenu dans l'air et surtout dans les magasins. Le noir prend alors une teinte verdâtre rappelant celle du produit intermédiaire, l'éméraldine. On a bien réussi à rendre le noir d'aniline plus résistant aux agents réducteurs, mais il a été très difficile, pour ne pas dire impossible, de le rendre complètement inverdissable.

Le noir d'aniline a encore le désavantage d'attaquer toujours plus ou moins la fibre par la grande quantité d'acide nécessaire à sa formation.

Nous avons trouvé que, par l'oxydation de dérivés de diphénylamine aminés ou oxyaminés, on obtient sur la fibre un noir nourri qui est complètement inverdissable et qui n'attaque pas la fibre.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec :

La *p*-amino-*p*-oxydiphénylamine (ou oxyphényltolylamine),

La diméthyle-*p*-amino-*p*-oxydiphényle (ou phényltolylamine),

La *p*-aminodiphénylamine,

La *p*-aminométhyldiphénylamine.

La diaminodiphénylamine,

La diméthyldiamidodiphénylamine.

(1) Une demande de brevet pour ce procédé a été déposée par Farbwerke Hœchst.

(2) Voir aussi *R. G. M. C.*, t. **6**, p. 184, échantillon n° 59.

De tous ces composés, on emploie à peu près le tiers de la quantité d'aniline nécessaire pour un noir foncé et nourri.

Pour l'aniline, il est nécessaire d'avoir, outre l'agent oxydant, un corps s'emparant d'abord de l'oxygène pour l'abandonner ensuite à l'aniline, comme les sels de vanadium, le ferrocyanure de potassium, le sulfure de cuivre, etc.

Dans le nouveau noir, l'oxydation a lieu si facilement que le corps intermédiaire est inutile.

Un des noirs d'aniline le plus employés est le noir au ferrocyanure de potassium. Le ferrocyanure forme toujours du bleu de Prusse qui donne au noir, après vaporisage, une belle teinte bleuâtre; cette dernière disparaît bientôt et se change en noir-brun dès que le tissu, traité par la soude et le savon, il y a eu formation d'hydroxyde de fer.

Au point de vue hygiénique, le nouveau procédé a l'avantage de supprimer les vapeurs cyanhydriques inévitables avec le noir d'aniline.

La facilité avec laquelle s'oxydent les bases que nous employons, la petite quantité d'acide nécessaire à la formation du noir, sont autant de points importants pour la pratique, car on est à même de développer immédiatement la couleur en faisant passer les pièces, après le plaquage, par les tambours chands. Le séchage lent dans le hot-flue, le passage au Mather et Platt ou l'étendage dans les chambres d'oxydation sont supprimés par ce nouveau procédé.

Le nouveau noir est très solide au savon, à la lumière, aux acides et aux alcalis. Il se développe aussi facilement sur soie et mi-soie que sur coton.

Dans l'industrie, on désigne sous le nom de base diphényle la *p*-aminodiphénylamine.

Comme exemples de couleurs, on peut citer les suivantes :

Couleur 1.

3 % de base diphényle pour noir

Dans 600 gr. d'épaississant pour noir, on introduit :

30 gr. de chlorate de soude dans 50 c.c. d'eau.	
15 c.c. chlorure d'aluminium 30° B.	
50 gr. base diphényle dissoute dans 120 c.c. acide acetique 8° B.	
30 gr. sulfure de cuivre en pâte.	
125 c.c. eau	
Total...	1 k.

Sulfure de cuivre pâte.

3 k. 750 sulfate de cuivre.	
15 lit. eau.	
3 k. 900 sulfure de sodium	
10 lit. eau.	

On verse les deux solutions dans 20 lit. d'eau froide, filtre le précipité, lave, exprime ou essore jusqu'à ce qu'on obtienne 5 k. 400 de pâte.

Epaississant pour noir.

240 gr. amidon de blé.	
520 c.c. eau.	
200 — ac. acétique 8°.	
Cuire un quart d'heure, refroidir.	
30 gr. acétine.	
30 — glycérine.	
1 — sulfocyanure de potassium.	
10 c.c. eau.	
	1 k.

On imprime sur tissu blanchi, sèche fortement et vaporise 1-3 minutes au Mather-Platt, puis, sans chromer, on malte 1/4 d'heure à 50° pour solubiliser l'amidon et l'on savonne 5 minutes à 60 degrés.

Couleur pour l'impression du fil.

Couleur A.

Dans 200 gr. d'adraganthe (60/1 lit.), on introduit :

30 gr. base diphényle pour noir.
200 c.c. ac. acétique 8° B.
20 gr. acétine, puis on ajoute
30 — chlorate de soude.
60 c.c. eau.
15 — chlorure d'aluminium 30° B.
35 — eau.

600 gr.

Couleur B.

200 gr. adraganthe.
4 c.c. chlorure de Cu 40°.
196 gr. eau.

400 gr.

Avant l'emploi, on ajoute la couleur B à la couleur A, on imprime sur fil, sèche à chaud ; on peut aussi suspendre dans les chambres d'oxydation pendant quelques heures. Le noir se développe déjà au séchage et n'a plus besoin d'être ni chromé, ni vaporisé.

Couleur pour foulardage.

(3 % base diphényle pour noir, foularder et développer au tambour.)

Couleur A.

100 gr. adraganthe (60/1 lit.).
200 c.c. eau.
30 gr. base diphényle dans
200 c.c. ac. acétique 8° et
20 — acétine.
30 gr. chlorate de soude.
100 c.c. eau.
15 c.c. chlorure d'aluminium 30° B.
100 — eau.

Couleur B.

4 c.c. chlorure de cuivre 40° B.
300 eau, mettre à

1 lit.

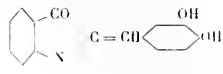
Avant l'emploi, verser B dans A, plaquer au foulard et développer sur tambours, sans vaporiser. Laver, savonner et sécher. Le plaquage peut aussi se faire à la hot-flue, et l'on peut vaporiser 1-2 minutes au Mather-Platt.

INDOGÉNIDES (Sur quelques) à propriétés tinctoriales, par M. **E. NOELTING** (*Bull. Soc. Mulhouse*, 1902, p. 236).

M. Bayer (1) a montré que les indogénides qui se forment par l'action des aldéhydes aromatiques sur l'indoxyle ou l'acide indoxylique (dans ce dernier cas avec l'élimination d'acide carbonique) sont des corps colorés en rouge. Il était à prévoir que par l'introduction de groupes auxochromes elles deviendraient de véritables matières colorantes. L'expérience a vérifié ces prévisions; les colorants dérivés de l'indoxyle sont analogues à ceux dérivés de l'indandione, mais, en général, un peu moins brillants et moins riches.

(1) *Ber.* 16 2196 (1883).

Indogénide protocatéchique.



On chauffe, en solution alcoolique, des quantités équimoléculaires d'acide indoxylique et d'aldéhyde protocatéchique, pendant quelque temps, à l'ébullition jusqu'à ce que tout dégagement d'acide carbonique ait cessé. Le produit de réaction se sépare par addition d'eau sous forme de flocons bruns. Il est peu soluble dans l'eau, assez facilement dans les dissolvants organiques. La soude caustique le dissout avec une coloration violette. Cette solution est décolorée par l'hydrosulfite de soude.

L'analyse a donné :

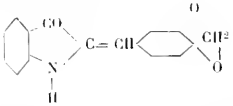
Azote calculé.....	5,53	
— trouvé	5,39	5,41

L'indogénide teint la soie non mordancée en jaune brun sale, la soie mordancée à l'alun en rouge un peu brunâtre. Sur les bandes mordancées de MM. Scheurer et Brylinski on obtient les teintes suivantes :

Al rouge, Gl rouge un peu violacé,
Cr rouge violacé,
Bi brun rouge,
Ce, Th, Zr, Y, Ti brun,
Sn rouge jaunâtre,
Pb brun jaunâtre.

En général, les teintes sont moins belles et moins vives que celles obtenues avec le dérivé correspondant de l'indandione sur les mêmes mordants.

Indogénide du piperonal.



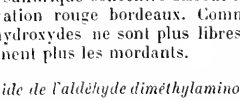
On chauffe les quantités calculées des deux ingrédients en solution alcoolique diluée, et quand le dégagement d'acide carbonique a cessé on ajoute de l'eau. L'indogénide se sépare sous forme de cristaux orangés. Par une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique, le point de fusion monte à 221 et reste ensuite constant.

L'analyse donne :

Azote calculé.....	5,26	
— trouvé	5,47	5,43

L'acide sulfurique concentré dissout ce corps avec une coloration rouge bordeaux. Comme les deux groupes hydroxydes ne sont plus libres, il ne teint naturellement plus les mordants.

Indogénide de l'aldéhyde diméthylaminobenzoïque.



Obtenue en chauffant les solutions alcooliques des deux composants. Elle forme des aiguilles rouge-brun, fusibles à 226-227°, facilement solubles dans

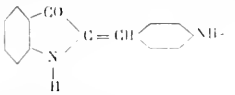
l'alcool et les dissolvants organiques, très peu dans l'eau. Les acides la dissolvent facilement en formant des sels que l'eau ne dissocie pas.

L'analyse a donné :

Calculé.....	C 77,27	H 6,06	N 10,6
Trouvé.	77,09	6,27	10,48

Cette indogénide est un colorant basique; elle teint la soie et le coton mordancé au tannin en nuances rouges un peu ternes. Une ébullition prolongée détruit le colorant.

* *Indogénide de l'aldéhyde paraminobenzoïque.*



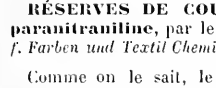
Elle se prépare comme le dérivé diméthylé et forme des aiguilles rouge brunâtre, facilement solubles dans l'alcool. Elle ressemble beaucoup au dérivé diméthylé, mais elle donne en teinture sur soie et coton mordancé des nuances saumon.

Dans ces expériences, j'ai été secondé par M. Félix Kahn.

IMPRESSION

RÉSERVES DE COULEUR sur rouge de paranitraniline, par le Dr **J. LANGER** (*Zeitschs. f. Farben und Textil Chemie*, 1902, 116).

Comme on le sait, le rouge de paranitraniline



s'obtient en imprégnant la fibre de β-naphtol; on emploie à cet effet la solution du sel de soude du naphtol. La fibre une fois sèche est traitée par le chlorhydrate de diazo-paranitraniline en présence d'acétate de soude. Un beau rouge ne s'obtient qu'à partir d'une para-nitraniline irréprochable.

A l'origine, le bariolage s'obtenait en imprimant sur le fond de β-naphtol, au moyen de colorants basiques, de tannin et de sel d'étain; on développait ensuite le rouge; le sel d'étain, par son action réductrice, détruisait le diazoïque aux endroits imprimés, ou, pour mieux dire, le transformait en hydrazine, laquelle n'était plus susceptible de réagir. Cette méthode est encore utilisée dans certains cas; elle est simple, mais présente plusieurs inconvénients: ainsi, même à froid, l'étain précipite le tannin et occasionne la formation de laques, dont la présence est nuisible à la solidité de la couleur au lavage et au savon. Il est en outre difficile d'obtenir des nuances suffisamment foncées. Enfin le bain de développement est rapidement souillé par l'excès de colorant.

On surmonte cet obstacle par l'emploi de réserves au tannin. Ce corps fournit en effet avec le rouge de paranitraniline un précipité insoluble. Il s'agit donc uniquement de renforcer le tannin en quantité, afin de faire remplir simultanément à celui-ci les rôles de support du colorant basique et de précipitant, ou réserve des composés diazoïques.

L'auteur a, le premier, en 1893, employé cette méthode, et consigné, dans un pli cacheté, adressé le 18 septembre 1894 à la Société Industrielle de Rouen, le mode opératoire suivant : Imprimer sur fond de naphtol au moyen de colorants basiques convenablement renforcés à l'aide de tannin ; vaporiser, développer, laver, traiter par une solution d'émétique (ce qui convient admirablement à la préparation de tons intenses), laver et savonner à chaud. — La même pensée fut ultérieurement mise en pratique par MM. J. Kochlin à Moscou, Pluzanski à Iwanowo-Wosnesensk, A. Romann à Mulhouse et Rolffs et Cie à Siegfeld.

Dans la première des recettes qu'il donne (recettes auxquelles on doit les beaux échantillons qui illustrent son article), l'auteur recommande l'épaississeur SG, qu'il emploie depuis peu, et qui se trouve spécialement convenir, en raison de sa teneur en beurre de cire qui renforce mécaniquement la réserve, tandis que l'addition de kaolin modère la fluidité :

Épaississeur SG.

4000 gr.	amidon de froment.
3500 —	eau.
2000 —	kaolin.
17000 —	sol. de gomme 1/1.
4000 —	gr. beurre de cire.

M. Langer obtient de fort jolis effets de carreaux, d'un dessin très fin en même temps que d'un contour absolument franc et sans bavures : il imprime, sur fond naphtol, avec un blanc contenant du sulfite de potasse et de l'émétique (blanc KSB); il imprime ensuite avec un colorant contenant un excès de tannin et obtient non seulement sur le fond rouge, mais sur ces dernières couleurs, la réserve blanche désirée. Cette propriété se trouve rencontrer une application intéressante en Pologne russe, où l'on réclame de ces tissus qu'ils aient le revers blanc, afin de permettre à l'acheteur de les distinguer de prime abord de ceux teints au Congo.

Blanc réserve KS.

1200 gr.	amidon de froment.
1200 —	gomme anglaise.
9000 —	sulfite de K. à 45°.

Blanc réserve B.

5000 gr.	solution de gomme 1/1.
1250 —	tartre.
900 —	sel de cuisine.

Le blanc réserve KSB est composé de 6 parties de blanc réserve KS et de 7 parties de blanc réserve B.

Une autre réserve appropriée est le bleu de Prusse de la composition suivante :

600 gr.	amidon de froment.
750 —	farine.
1600 —	dextrine.
6000 —	eau.
4000 —	sol. d'adraganthe 1/10.
6300 —	ac. tartrique en poudre.

A cette préparation tiède, ajouter :

4105 gr.	ferrocyanure de K.
2100 —	ferricyanure de K.

puis à froid :

1600 gr.	acide oxalique.
3200 —	eau.
10910 —	pâte d'étain ferrocyanique.
435 —	sel ammoniac.
1550 —	eau.

La pâte ferrocyanique d'étain se prépare de la façon suivante :

10000 gr. sel d'étain.
2000 — acide chlorhydrique 19° B.
15 lit. d'eau.
8750 gr. ferrocyanure de K.
20 lit. d'eau.

Ensemble environ 33 k. de pâte.

Les quantités d'acides organiques sont intentionnellement renforcées.

L'emploi du bleu de Prusse comme réserve fut, en juin 1901, l'objet d'une communication de M. Richard à la Société industrielle de Mulhouse et l'objet du dépôt à la même société, en date du 21 décembre 1896, d'un pli cacheté. Ce pli fut ouvert à la séance du 9 octobre 1901. Ce bleu possède la remarquable propriété de se laisser ronger par le sulfite de potassium aussi facilement que le rouge de paranitraniline. Le traitement qui convient le mieux consiste en un bon vaporisage à 210° F.; et en un chromage à chaud à raison de 10 gr. $K_2Cr_2O_7$ par 1 litre d'eau ; on lave ensuite convenablement, acidifie, si cela est nécessaire, et traite avec un savon aussi neutre que possible.

M.-A. P.

RÉSERVES SOUS COLORANTS AZOIQUES Nouveau procédé pour obtenir des développés sur la fibre, par MM. **CAMILLE SCHŒN ÉTIENNE** et **SCHWEITZER** *Bull. Soc. Mulhouse*, 1902, p. 262 .

Différentes méthodes sont employées pour obtenir des réserves colorées sous rouge de paranitraniline ou grenat d'α-naphtylamine.

Dans les unes, les réserves sont fixées par vaporisage avant le plaquage en naphtol : dans les autres, on imprime les réserves sur β-naphtol sodium et les fixe par un court vaporisage.

Nous avons trouvé un autre moyen qui permet d'obtenir des réserves bien fixées et en même temps une parfaite pénétration de la fibre par le naphtol, même dans les gros tissus.

Le point de départ de ce procédé a été l'observation suivante :

Si l'on vaporise du coton imprimé en β-naphtol sodium épaissi, et que l'on développe ensuite le rouge en passant dans un bain de paranitrodiazobenzène, on remarque que le naphtol imprimé a perdu de sa concentration et qu'une partie s'est fixée sur les parties blanches du tissu.

Cet effet, très sensible déjà avec un vaporisage d'une ou deux minutes, est beaucoup plus accentué si l'on prolonge le vaporisage pendant une heure. Si l'on a fait l'essai avec du tissu huilé, le blanc se teint encore plus foncé et l'on arrive au rouge.

Il y a donc dissociation du naphtolate de sodium et attraction et fixation des vapeurs de naphtol sur la fibre.

Pour saturer le tissu de naphtol, on peut faire passer la vapeur, avant son entrée dans la cuve de vaporisage, par un récipient contenant du naphtol en poudre ou en morceaux. La vapeur entraîne ce corps et il vient se fixer en partie sur le tissu contenu dans la cuve de vaporisage, surtout si ce tissu a été huilé.

On peut aussi dissoudre le naphtol dans de l'alcool ou de l'acétine, dans ce cas encore il est entraîné par la vapeur. Le rendement n'est cependant pas très bon, car il semble que la majeure partie du naphtol passe dans les eaux de condensation. La vapeur peut être remplacée par un courant d'air chaud; mais ne disposant pas de l'installation nécessaire, nous avons dû nous borner à constater le fait par des essais de laboratoire.

On arrive, finalement, au même résultat sans dispositif spécial en vaporisant des pièces imprimées en couleurs au tannin ou autres dans des doubliers préparés en naphtolate de soude.

Les premiers essais en grand ont été faits de la façon suivante :

Le tissu blanc a été préparé à raison de 40 gr. d'huile pour rouge par litre d'eau, imprimé en couleurs au tannin et vaporisé dans des doubliers préparés en naphtolate de soude. Pour faciliter la volatilisation du naphtol, l'alcali du naphtolate avait été neutralisé par un passage en acide acétique faible.

Après un vaporisage d'une heure, le rouge a été développé, comme d'ordinaire, par un passage en bain de paranitraniline diazotée, puis on a lavé, traité en émétique et savonné.

Des essais ultérieurs ont montré qu'il était utile de neutraliser la soude du naphtolate, les vapeurs acides dégagées par la pièce imprimée suffisant à la neutralisation.

Il semble même que, sans acide, dans les couleurs d'impression, on obtient, au vaporisage, une dissociation suffisante de β-naphtol sodium pour saturer le tissu blanc.

Pour obtenir du rouge sur du tissu pesant environ 10 kilos les 100 mètres, les doubliers, du même poids, ont été préparés avec le bain suivant :

1 lit. eau,
20 gr. β-naphtol,
20 gr. soude caustique à 38° B.

Pour des tissus pesant 18 à 20 k. les 100 mètres, comme les articles grattés habituel, nous avons pris 30 gr. de soude et 30 gr. de β-naphtol par litre de bain, l'huilage de la pièce imprimée restant toujours fixé à 40 grammes par litre.

En travaillant de cette façon, il est facile d'obtenir du noir d'aniline soit associé à une réserve blanche sur fond rouge. Il suffit, en effet, de développer le noir avant le vaporisage. Comme réserve blanche, on peut prendre de l'acétate stanneux.

En résumé, cette méthode donne des réserves parfaitement fixées, car on peut vaporiser une heure ou plus; elle dispense, pour les gros tissus, des plaquages répétés, et, enfin, elle permet d'employer comme réserve des couleurs au tannin, sans qu'il soit nécessaire de renforcer leur teneur en tannin.

Il est possible que, par un dispositif spécial, on arrive, avec des corps facilement volatils, comme le naphtol, à saturer du tissu dans une caisse à circulation continue. Quoi qu'il en soit, il nous a paru intéressant de vous signaler cette première application de fixation sur la fibre de corps à l'état de vapeur.

LE CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE APPLIQUÉE DE BERLIN EN 1903

Le comité d'organisation du V^e^ congrès international de chimie appliquée, qui doit se tenir à Berlin dans le palais du Reichstag, durant la semaine de la Pentecôte, en 1903, annonce que le congrès comprendra 11 sections :

Section I. — Chimie analytique, appareils et instruments.
— II. — Industrie chimique des produits inorganiques.
— III. — Métallurgie, mines et matières explosives.
— IV. — Industrie chimique des produits organiques.
Sous-section A. — Produits organiques dérivés du goudron.
Sous-section B. — *Matières colorantes et leurs applications.*
— V. — Industrie du sucre.
— VI. — Industrie des fermentations et fabrication de l'amidon.
— VII. — Chimie agricole.
— VIII. — Hygiène. Chimie médicinale et pharmaceutique. Produits alimentaires.
— IX. — Photochimie.
— X. — Électrochimie et physico-chimie.
— XI. — Questions de droit ou de science se rattachant à l'industrie chimique.

Le premier congrès international de chimie appliquée s'est tenu à Bruxelles (1894), le second à Paris (1896), le troisième à Vienne (1898), le quatrième à Paris (1900) pour la seconde fois. Le cinquième congrès sera donc le premier qui se réunisse en Allemagne. Aussi la science et l'industrie allemande mettent leur point d'honneur à lui donner tout l'éclat possible.

Une commission spéciale, pour chaque section, a été chargée par le comité d'organisation d'élaborer à l'avance le programme des travaux. Pour la section IV B : *Matières colorantes et leurs applications*, la commission correspondante comprend les noms des savants et des industriels allemands les plus connus, dans ce domaine particulier de la chimie appliquée. A la date du 3 novembre, elle a décidé de porter sur son programme les trois questions suivantes :

1° — Quels caractères faut-il considérer comme les plus importants, dans l'essai de la pureté des matières colorantes?

2° — Quelle est actuellement la meilleure méthode pour l'analyse quantitative de l'indigo?

3° — Quelle est la valeur de la méthode spectroscopique pour l'essai des matières colorantes en nature, ou sur les fibres?

Nous avions pressenti l'importance de cette dernière question, et sommes heureux de voir la consécration que donne en quelque sorte à nos idées sur ce sujet, la commission de la section IV B, en la mettant à son ordre du jour.

JURISPRUDENCE. — CONCURRENCE DÉLOYALE

On lit dans la *Revue générale de Chimie pure et appliquée*, n° du 15 novembre 1902, page 396, le communiqué suivant :

Le 2 mai 1901, le D^r^ Herbert Levinstein, manufacturier anglais, fils de M. Ivan Levinstein, le fabricant bien connu de Manchester, président de la *Society of Chemical Industry*, fit à Bradford une conférence sur la fabrication de l'indigo artificiel, et traita spécialement du mode de fabrication de l'indigo de la Badische Anilin und Sodafabrik, de Ludwigshafen-sur-Rhin. Cette conférence fut publiée par divers journaux anglais et il en ressortit clairement, pour la fabrique en question, que les documents qui avaient servi au D^r^ Levinstein, quoiqu'en grande partie anciens et incomplets, provenaient des installations et fabrications de Ludwigshafen. Il s'ensuivait en outre que ces documents, gardés absolument secrets, n'avaient pu être communiqués à des tiers que par des employés ou ouvriers infidèles, en ayant eu connaissance dans l'exercice de leurs fonctions. La Badische Anilin und Sodafabrik fit alors une enquête dans diverses directions, pour arriver à découvrir la trace des coupables, mais tout d'abord ces recherches furent vaines.

Au commencement de l'année 1902, la Badische Anilin und Sodafabrik entra en rapport, pour des raisons d'un tout autre ordre, avec un ancien fabricant, au courant des questions concernant les matières colorantes, et, dans le cours de la conversation, ce dernier raconta qu'il savait que souvent les procédés secrets étaient espionnés, et que des personnes intéressées à les connaître entraient par la trahison d'employés ou d'ouvriers en possession de recettes tenues secrètes et en particulier de bons procédés de fabrication; qu'il y avait des agents qui se procuraient directement, par des contre-maîtres ou ouvriers, des recettes écrites, ainsi que des données exactes sur les quantités de matériaux à mettre en œuvre, les températures à observer, et autres détails pouvant intéresser la fabrication; que ces agents travaillaient, soit sur commande ou bien colportaient les procédés obtenus comme nous venons de le dire; que l'on pouvait, par leur intermédiaire, obtenir à bon compte les procédés les plus secrets et les plus importants; que souvent des ouvriers, au courant de procédés particuliers, étaient engagés pour une période plus ou moins longue par des maisons étrangères, ce qui permettait à ces dernières de mettre immédiatement en pratique les procédés intéressants. Le fabricant en question déclara qu'il connaissait à Francfort-sur-M., de réputation tout au moins, une personnalité bien connue qui s'occupait de ce genre d'affaires, et il s'offrit à la voir et à savoir si elle n'avait pas été mêlée dans l'affaire de divulgation des procédés de la Badische Anilin und Sodafabrik.

Les considérants du jugement appuient en outre sur le fait que des trahisons de cette sorte compromettent singulièrement le résultat d'inventions pour

lesquelles on a dépensé des années de travail et qui doivent faire fructifier le capital d'une entreprise, et qu'en outre dans le cas où ces procédés sont livrés à l'étranger, non seulement c'est le patrimoine de la fabrique envisagée qui subit un sérieux dommage, mais en outre le patrimoine national. Il faut espérer que ces punitions sévères porteront leurs fruits et mettront une fin au tratic honteux des secrets de fabrication, qui se pratique journellement par Kumpf ou des gens de son acabit, particulièrement avec des pays comme la Suisse où la protection des inventions chimiques n'existe pas. Quant aux employés en général, il serait à désirer que cet exemple leur serve de leçon car, ainsi que nous l'avons vu, et qu'il était facile de le prévoir, les belles promesses ne furent pas tenues, ils perdirent simplement de bonnes situations et furent condamnés à des peines sévères.

Il est curieux de voir de quelle manière cette affaire se trouve relatée dans certaines feuilles anglaises et suisses : les premières, à peu d'exceptions près, oublient complètement de nommer M. Levinstein, ou bien alors elles ajoutent fort arbitrairement qu'il s'est procuré ses matériaux par une voie tout à fait légitime ; les secondes négligent de nous dire que des usines suisses pourraient bien avoir eu quelque part dans les agissements du sieur Kumpf, ou se contentent d'appuyer sur ce que pareille chose n'a pas été établie au cours du procès actuel.

C'est de cette façon que le fabricant en question se mit en rapport avec M. Jean-Guillaume Kumpf, de Francfort-sur-Mein, qui lui vendit, pour le prix de 300 marcks (375 fr.) une notice avec le dessin des appareils, etc., le tout de sa propre main, comme devant être le procédé de fabrication de l'indigo de la Badische Anilin und Sodafabrik. Kumpf indiquait, en outre, que ces renseignements lui avaient été procurés par Martin Maier et Louis Herzog, tous deux ouvriers de la Badische. C'est sur ces données que la direction de cette dernière déposa une plainte devant la juridiction de Frankenthal, et les trois personnes en question, Kumpf, Maier et Herzog, furent arrêtées. Kumpf nia tout d'abord, puis avoua avoir suggéré la chose aux ouvriers, et ces derniers finirent par avouer à leur tour. Il ressortit d'un ensemble de faits que Kumpf avait procédé auprès des ouvriers par questions, qui lui avaient été posées à lui-même par des fabriques suisses. Néanmoins, il se donna comme victime d'un Dr König, de Karlsruhe, aujourd'hui décédé, avec lequel il avait eu anciennement, à Francfort-sur-Mein, un commerce de couleurs ; que c'était sur sa demande qu'il avait agi et lui avait livré, pour en tirer parti, les communications des ouvriers de Ludwigshafen ; que sur la demande expresse de König, il avait communiqué le procédé de fabrication de l'indigo au Dr Bindschedler, anciennement directeur d'une fabrique de produits chimiques à Bâle, et que ce dernier avait payé à König la somme de 1 000 marks (1 250 francs).

Au cours des débats, il fut prouvé que Kumpf, qui était lui-même un ancien ouvrier, et qui avait été employé, dans la suite, comme contre-maître dans plusieurs fabriques, se vouait, depuis de nombreuses années, à l'espionnage des secrets de fabrication et avait été condamné deux fois déjà pour semblable délit : une fois à six mois, l'autre à quatre mois de prison. Il ressortit, en outre, que Kumpf, avec un cynisme sans égal, séduisait, par des promesses mensongères de situations brillantes, des ouvriers honnêtes, leur assurant que la communication de secrets de fabrication était impunie et, de cette façon, en faisait les instruments de son honteux négoce. Afin de rassurer ceux qu'il séduisait ainsi, Kumpf se faisait donner leur parole d'honneur qu'ils ne le trahiraient pas.

Quant aux ouvriers, quoiqu'ils fussent en quelque sorte victimes du cynisme de Kumpf, le tribunal tint compte du sérieux dommage qu'ils avaient causé à la fabrique qui les employait, d'autant plus qu'ils étaient dans une bonne situation pécuniaire ; il fut établi qu'ils devaient savoir, et qu'ils pouvaient savoir, que les communications qu'ils avaient faites étaient des secrets de fabrication ne devant pas être communiqués à des tiers, et qu'ils avaient pu, par leur acte répréhensif, faire subir à leur fabrique un dommage sensible.

En considération des faits que nous venons d'exposer, et en tenant compte de la profession et du danger général que présentait Kumpf, du cynisme étalé au grand jour par ce dernier, ainsi que du fait que ses condamnations antérieures pour des délits analogues, n'avaient pas amené chez lui une amélioration, les punitions prononcées par le tribunal furent beaucoup plus sévères : Kumpf, sous le chef d'accusation de trahison de secrets de fabrication et d'instigation d'ouvriers à l'infidélité, fut condamné à un an de prison et enfermé à nouveau. Les deux ouvriers, en raison de leur lourde faute, furent condamnés chacun à trois mois.

BIBLIOGRAPHIE

DIE QUALITATIVE SPECTRALANALYSE ANORGANISCHER KORPSER, von J. FORMÁNEK, à Berlin, chez RUDOLF MUKENBERGER. Prix, 10 francs.

Nous signalons cet ouvrage à nos lecteurs parce qu'ils trouveront dans la première partie des renseignements généraux sur l'analyse spectrale et la méthode ainsi que les appareils employés par M. Formánek. Nous nous proposons de revenir aux détails sur cette méthode et les procédés opératoires.

* * *

CHIMIE DES PARFUMS ET FABRICATION DES ESSENCES, extraits d'odeurs, bouquets et eaux aromatiques, émulsions, pâtes, teintures, pommades, dentifrices, poudres, etc., par S. PIESSE. Nouvelle édition mise au courant des progrès de la science. 1 vol. in-16 de 380 pages, avec 76 figures, cartonné : 4 fr. Librairie J.-B. BAILLIÈRE ET FILS, 19, rue Hautefeuille, Paris.

Cette nouvelle édition de l'ouvrage du chimiste parfumeur anglais sera bien accueillie. Complétée par une étude détaillée des produits nouveaux que la chimie offre à la parfumerie, elle forme, par les nombreuses recettes qu'elle renferme, un manuel complet du parfumeur.

HISTOIRE DOCUMENTAIRE DE L'INDUSTRIE DE MULHOUSE ET DE SES ENVIRONS (1)

IMPRESSION DES TISSUS

(2e article.)

De 1800 à 1803, on appliqua à la fabrication des toiles peintes différents ingrédients déjà employés en teinture sur laine et sur soie, tels que la cochenille, le bois de fustel, le quercitron, le solanum (2), l'écorce de chêne, le safranum (3), la noix de galle, le sumac, le rocou (4), l'orcanette (5). On produisit toutes les brunitures ou nuances mixtes par le mélange des matières colorantes, comme la garance et le quercitron; la gaude et le bois de campêche, pour produire des fonds myrthe; le jaune clair de gaude et le solanum, pour le vert pomme ou d'eau; le jaune de gaude et l'acétate ou sulfate d'indigo pour le vert pistache ou le vert pré.

C'est de la même époque que date l'application des enlevages colorés, qui consistait en décoctions de différentes matières colorantes, telles que graines de Perse pour jaune; fernambouc ou cochenille pour rouge; bois de campêche pour violet; bleu de Prusse, etc., auxquelles on ajoutait des quantités variables de sel d'étain. Avec ces couleurs, on pouvait enlever sur presque tous les fonds qui avaient pour base le deutoxyde de fer. Dans ce cas, le protoxyde d'étain enlève une partie de l'oxygène du peroxyde de fer qui, ainsi réduit, passe à l'état de proto-hydrochlorate de fer, soluble dans l'eau, tandis que le deutoxyde d'étain formé reste combiné à la toile et la matière colorante, à laquelle il sert de mordant. Nous avons dit qu'on pouvait enlever ainsi sur presque tous les fonds ayant pour base le peroxyde de fer; c'est en effet ce qu'on faisait pour les gallates de fer, la rouille légèrement teinte en bruniture, les fonds olives de gaude, où on enlevait en jaune par le chlorure stanneux seul, etc. Enfin, pendant les mêmes années, on perfectionna l'art d'épaissir les couleurs et de les rendre propres à l'impression, partie importante de la fabrication des toiles peintes, et dont dépendent si souvent la netteté et la correction du dessin, surtout pour les applications, les enlevages et les réserves. A cet effet, on se servit outre la gomme arabique et sénégal et l'amidon déjà connus, de la gomme adragante, du salep, de l'amidon torréfié et de plusieurs mélanges de gommes et de fécules, désignés dans le pays sous le nom de *gommes surogates*.

C'est en 1803 (1) environ que la première machine à imprimer aux rouleaux en cuivre gravés parut chez Oberkampf, à Jouy. Cette machine, construite par un nommé Lefebvre, de Paris, ressemblait beaucoup à la machine employée en Angleterre avant 1801. On pouvait imprimer avec ces rouleaux jusqu'à 150 pièces (2) par jour. Ce moyen de rapide production s'introduisit bientôt en Alsace : d'abord à Wesserling, en 1805 (3); chez MM. Nicolas Koechlin et frères, en 1806, et plus tard dans presque toutes les fabriques de toiles peintes du pays. C'est à la même époque qu'on importa d'Angleterre une machine à planche plate, qu'on venait d'y perfectionner. L'avantage qu'elle présentait sur la machine à Camayeux, c'est qu'on y imprimait à planche fixe, et qu'on pouvait y rapporter exactement les dessins; mais cette machine fut peu employée, et, plus tard, on lui préféra les rouleaux qui présentaient de plus grands avantages, surtout depuis qu'on avait perfectionné l'art de les graver.

En 1808, Widmer, associé d'Oberkampf, fit la découverte d'un vert solide, dit vert faïencé, parce qu'on l'obtient par un procédé analogue à celui du bleu faïencé. Ce vert a pour base le peroxyde d'étain qui, une fois combiné au coton, n'est plus soluble dans les alcalis ni dans l'acide sulfurique étendu. On teint en gaude sur le bleu. Ce vert tire un peu sur l'olive; mais on peut l'aviver en passant après la teinture par une dissolution étendue d'alumine. Ce vert est d'une grande solidité et tient, sous ce rapport, le premier rang après les couleurs garancées.

C'est dans la même année 1808, que MM. Schœnée l'aîné et Cie, à Munster, reçurent d'Angleterre des échantillons d'un genre nouveau, encore peu perfectionné, mais qui bientôt fit époque, sous le nom de genre lapis, après avoir reçu différentes améliorations dans la maison Nicolas Koechlin et frères. Les échantillons que produisirent les Anglais, puis M. Schœnée l'aîné, étaient fond bleu ou vert, avec un objet ou pois en rouge brunâtre; le rouge y était

(1) Extrait du volume publié par la Société industrielle de Mulhouse (Voir à la Bibliographie, p. 301).

(2) La plante appelée *Solanum* ou *Guinée* donne des fruits contenant une matière colorante bleu violacé qui servait à faire les tons verts. On mordançait en acétate d'alumine, puis on teignait en gaude ou en graine de Perse. Finalement, on donnait une teinture en fruits de solanum et on obtenait un vert analogue au vert pistache. J. D.

(3) Le *safran* est la fleur du *Crocus sativus*. A servi longtemps en teinture, mais son peu de solidité à la lumière l'a bientôt fait remplacer par d'autres matières jaunes. J. D.

(4) Le *rocou* est la pulpe résinoïde qui recouvre les graines mûres de rocouyer (*Bixa orellana L.*). — La matière commerciale contient deux colorants, l'orelline et la bixine. Servait principalement pour la teinture des soies et des cotons en chamois. Cette couleur était assez solide aux acides et au savon, mais ne résistait ni à l'air, ni à la lumière. — Elle teignait directement sans mordant comme nos couleurs substantives actuelles. J. D.

(5) *Orcanette*, racine de l'*Anchusa tinctoria*, qui contient une matière colorante rouge violace, appelée anchusine ou rouge d'alkanna; servait aux parfumeurs pour colorer les graisses en rouge. J. D.

(1) Voir plus loin la note rectificative du chapitre V, p. 367. A. T.

(2) A 16 aunes = 19m,20, cela ferait 30 pièces de 100 mètres, par 12 heures de travail. J. D.

(3) Dollfus-Gontard dit : 1803. Voir la note p. 368. A. T.

relevé ou avivé par le jaune qui passait sur le fond, ou par une immersion en rose *safranum*, qui donnait au fond bleu une teinte rosée (*lapis-lazuli*). Ce fut là l'origine des genres en réservages à mordants sur fond bleu, teint en cuve d'indigo ordinaire. Dans ce genre, le rouge paraissait brun, parce que la réserve consistait en mordant rouge, mêlé de beaucoup d'acétate de cuivre.

C'est en 1809 que ce genre fut beaucoup perfectionné par la maison Nicolas Kœchlin et Frères. Ces fabricants parvinrent à produire des réservages à mordant beau rouge, puce, vigogne, accompagnés de réserve blanche, etc. En y ajoutant encore d'autres couleurs d'enluminage, ils obtinrent dans ce genre de grands succès. C'est de la même maison que sortirent les premiers mouchoirs genre *lapis*. Ce genre se vendait de 8 à 9 francs l'aune, soit 6 fr. 60 à 7 fr. 50 le mètre et se payait 3 fr. 50 ou 2 fr. 96 le mètre par aune de façon d'impression.

MM. Dollfus-Mieg découvrirent, dans la même année 1810, un second vert solide, appelé vert au bleu de pinceau, où l'alumine hydratée, dissoute dans le bleu, servait de base pour teindre en quercitron ou en gaude. Mais ce vert, quoique plus brillant que le vert faïencé de Widmer, ne jouit pas de la même solidité et ne peut être imprimé qu'au rouleau ou au châssis à canevas.

A la même époque, MM. Gros, Davillier, Roman et Cie, de Wesserling, produisirent les roses, genre miniature ou mignonnette, fond blanc, impression au rouleau. Cette maison obtint ainsi sur toile non huilée un rose de garance d'une grande pureté et d'un brillant inconnus jusqu'alors, et elle jouit longtemps d'une prépondérance bien marquée dans ce genre (1).

C'est encore en 1810 que MM. Nicolas Kœchlin et Frères livrèrent à la vente un genre nouveau sous le nom de genre mérinos fond rouge. Ce genre consistait en toiles teintes en beau rouge d'Andrinople, sur lesquelles on imprimait en noir d'application des objets à effet et principalement des dessins à palmettes. Le principal mérite de ce genre fut de fournir la première impression sur les toiles peintes en rouge turc uni. Quant aux procédés pour la teinture du rouge, ils étaient les mêmes que ceux dont on faisait usage pour le coton en fil. Ce genre se vendait 9 à 10 francs l'aune, soit de 7 fr. 50 à 8 fr. 35 le mètre.

La même maison découvrit, en 1811, un procédé pour produire sur le fond rouge d'Andrinople le blanc, le bleu et d'autres couleurs d'enluminage. Cette découverte consistait principalement en un moyen nouveau d'enlevage ou de décoloration opéré par l'immersion dans une cuve de chlorure de chaux, dite cuve décolorante. Après avoir imprimé préalablement sur l'étoffe rouge les objets destinés à être blancs avec une dissolution épaissie d'acide tartrique, ou avec du bleu de Prusse broyé avec l'acide tartrique pour produire le bleu, ou avec du bleu de Prusse sans acide pour avoir du noir, il suffit de plonger la toile dans le chlorure de chaux pendant quelques minutes pour obtenir l'effet désiré. Cette opération est fondée sur la propriété qu'a le rouge d'Andrinople de résister un certain temps à l'action de l'hypochlorite de chaux et de n'être décoloré qu'autant que du chlore est rendu libre, soit par un acide, soit par la chaleur. C'est ainsi qu'on produisit, sur fond rouge de garance, un des genres les plus brillants et les plus riches en couleurs connus jusqu'alors. Il fut vendu sous le nom de genre mérinos riche, parce que les premiers dessins qu'on produisit en ce genre en aunage, mouchoirs et tentures, furent une imitation des schals cachemires français en laine mérinos. La maison Nicolas Kœchlin et frères vendit ce genre presque exclusivement pendant plusieurs années, au prix élevé de 9 à 10 fr. l'aune, et de 60 fr. le schal 6/4, soit de 1 m. 80 sur 1 m. 80. Cette maison ne voulut pas profiter du privilège dont elle

(1) Cette note répare l'omission d'un progrès qui existait lors de l'impression de la *Statistique*. Il s'agit de l'opération connue sous le nom d'acidulage, opération qui consiste à traiter les garancés par des acides ou par des sels acides entre leurs passages en savon. Par l'éclat qu'elle est venue ajouter aux nuances, et par l'économie qu'elle ajoute aux manutentions, cette opération mérite d'être rangée parmi les perfectionnements fondamentaux du procédé des garancés. Elle date de 1820 et a le hasard de commun avec la plupart des découvertes. Un contremaître de MM. Robert Roulet, de Thann, Henri Baumgartner, eut l'occasion d'observer que du rose garancé qui, par mégarde, était tombé dans une dissolution ou avait été imprégné d'acide (les versions diffèrent), et retiré de cette dissolution si complètement viré qu'il était considéré comme perdu, s'était non seulement refait dans un savon subséquent, mais qu'il avait acquis une grande supériorité sur les parties qui avaient échappé à l'accident. Cette observation fut le point de départ des recherches auxquelles vint aboutir l'usage de l'opération d'acidulage. L'acidulage se pratique généralement avec une dissolution acide de deutochlorure d'étain préparée avec le sel d'étain et l'acide nitrique, raison qui, jointe à celle de sa constitution, lui fit conserver le nom de *nitro-muriate*. Aux bains de cette dissolution s'ajoute ordinairement du savon en quantité plus que moitié insuffisante pour sa neutralisation, sous prétexte de les rendre plus favorables à la conservation du blanc, l'acide gras étant censé déteindre l'eau. L'opération d'acidulage doit prendre place après la savonification à basse température et être suivie de savons plus chauds.

L'effet principal est évidemment un départ d'alumine (et de soude peut-être?) du composé déjà saponifié. Que cette soustraction soit, selon le choix de l'acide ou de la température, accompagnée d'une modification dans les proportions respectives d'alizarine et de purpurine, en raison de leur différence de solubilité et de solidité, ce ne serait là qu'un effet secondaire en comparaison de la réaction qui, par la diminution de l'alumine, se traduit sur tissu en un composé relativement plus riche en acide gras et qui, à cette condition, va pouvoir soutenir avec plus de résistance les savons bouillants qui terminent cette laque quintuple de purpurine, d'alizarine, d'alumine, de chaux et d'acide gras.

Avant la ressource de l'acidulage, on n'arrivait que par expositions réitérées sur pré, alternées avec des passages en savon, à des couleurs qui n'avaient ni la vivacité, ni surtout la facilité d'exécution du procédé d'acidulage.

Dans la fabrication des rouges turcs, l'opération de l'acidulage n'est ni pratiquée, ni indispensable, la préparation préalable du tissu fournissant l'acide gras. Toutefois, dans le deuxième avivage, on a continué d'ajouter au savon une certaine quantité de dissolution d'étain insuffisante, il est vrai, pour détruire l'alcalinité et qui pourrait n'avoir pas été indifférente à l'idée de la composition actuelle de l'acidulage.

Ajoutons encore que, bien avant les rouges, l'acidulage avait été pratiqué pour les violets : qu'en 1815, MM. Nicolas Kœchlin et Frères donnaient aux violets un passage bouillant en crème de tartre entre les passages en savon. Plus tard, la crème de tartre fut remplacée par l'acide sulfurique et une température plus basse, mais cette manipulation ne fut pas étendue au procédé des rouges et roses, et ne saurait, en conséquence, atténuer le mérite de M. Baumgartner.

C. K.

aurait pu s'assurer en prenant un brevet d'invention (1).

On fit plus tard d'autres applications des toiles huilées, et la même maison produisit successivement :

1° Le genre fond *iris*, c'est-à-dire réservage à mordant du genre lapis, imprimé sur toile huilée, puis teint en cuve bleue, garancée et avivée. Ce genre consistait en un beau fond bleu rosé et en en grands objets rouge turc et jaune.

2° Le genre *Damade*, consistant en un fond noir tirant sur le bleu et en grands dessins rouge turc. Ce genre se produisait en appliquant sur le fond rouge uni du mastic ou réserve en blanc pour gros bleu. On donnait ensuite trois ou quatre immersions en cuve d'indigo.

3° Rouge mérinos fond blanc ou dessin rouge turc sur un fond blanc. Ce genre s'obtenait en imprimant le mordant d'alumine sur des toiles peu huilées. Après le garançage, on avivait le rouge et on blanchissait le fond en même temps au moyen du chlorure de potasse et de l'exposition sur pré. Ce genre avait l'inconvénient d'offrir souvent des toiles altérées par la longue exposition au soleil qui était nécessaire.

Ce dernier genre d'impression fut pratiqué à la fois par plusieurs maisons. On l'employa d'abord pour les miniatures au rouleau, mais il fut bientôt exploité avec succès par MM. Heilmann frères, qui fabriquèrent de très beaux schals par ce moyen.

En 1815, MM. Hartmann, père et fils, à Munster, se servirent les premiers de l'oxyde brun de manganèse pour faire des fonds qu'on désigna sous le nom de *solitaire*, avec des enlevages blancs obtenus au moyen du chlorure stanneux. Ce beau fond qui se prête à tant de variétés, surtout lorsqu'on y applique des enlevages colorés, et qui réunit la beauté au bon marché, fut depuis remis en vogue à plusieurs époques. Mais c'est principalement depuis la découverte de l'enlevage en jaune de chrome que ce genre a été exploité, surtout par les Anglais, à qui il convenait particulièrement par la promptitude de son exécution et son bas prix, en rapport avec l'immensité de leurs débouchés. On cite des fabriques anglaises qui, pendant plusieurs années, n'ont exploité que ce genre exclusivement, surtout en impression en double et triple rouleau, et dont l'une livrait jusqu'à 160 000 pièces par an, soit 32 000 pièces de 100 mètres. Ces fabriques n'ayant ainsi à s'occuper que d'un seul genre pendant plusieurs années, durent y apporter différents perfectionnements, parmi lesquels on remarque, vers 1827, l'enlevage en jaune de chrome, l'orange de chrome, un fond myrthe ou tête de nègre, qu'on obtient en passant le fond brun en cuve d'indigo avec des réservages et des couleurs d'application. Le fond brun de manganèse est désigné en Angleterre sous le nom de brun français (*french brown*).

L'année 1820 vit naître une des plus belles applications de la chimie à la teinture. Dès 1819, M. le professeur Lassaigne avait indiqué, dans les *Annales de chimie et de physique*, un moyen de teindre les étoffes en jaune de chrome. Ce chimiste conseillait d'imprégner un échantillon avec une dissolution de plomb et de plonger ensuite dans une dissolution de bichromate de potasse. Par ce procédé, on obtenait un jaune brillant et bien fourni. Avant la publication de M. Lassaigne, on employait déjà le chromate de plomb en peinture et dans plusieurs fabriques de papiers peints, notamment dans celle de MM. Jean Zuber et Cie, de Rixheim, qui, les premiers, avaient introduit dans leur partie l'emploi et la fabrication en grand de cette belle couleur. MM. Jean Zuber et Cie ont aussi beaucoup contribué à l'emploi du chromate de potasse dans les manufactures de toiles peintes, en fabriquant ce sel en grand et en le livrant à des prix raisonnables. Mais à cause de la cherté du salpêtre en France, cette maison a dû cesser plus tard cette fabrication, ne pouvant pas concourir avec le chromate de potasse anglais, dont on introduit un grande quantité par fraude.

La maison Nicolas Kœchlin et frères fut la première à appliquer en grand les essais de M. Lassaigne, et trouva le moyen d'enlever le jaune de chrome sur différents fonds, tout en évitant l'inconvénient de marquer les contours jaunes sur les fonds qui peuvent résister au chlorure, au moyen de la décoloration, qu'on obtient en immergeant les toiles dans le chlorure de chaux (comme pour le rouge turc, par exemple). Alors, on peut exécuter des dessins jusque-là impossibles ; ainsi, on vit du jaune solide sur un grand nombre de fonds colorés, principalement sur ceux qui ont pour base la garance et l'indigo, comme les fonds violet, rouge, brun, rouge turc, rose, iris, bleu, etc. Le moyen employé consiste à porter sur le fond de l'oxyde ou un sel basique de plomb, mêlé à de l'acide tartrique. On plonge ensuite dans la cuve de chlorure de chaux, qui doit contenir un excès de cette base. Le fond est décoloré dans les endroits imprimés, et il ne reste plus qu'à passer par une dissolution de bichromate de potasse pour obtenir le jaune de chrome.

La découverte de l'application en teinture du jaune de chrome et la promptitude avec laquelle cette découverte fut répandue et exécutée dans tous les ateliers, est une nouvelle preuve des services que les sciences rendent aujourd'hui à l'industrie. Qui aurait pu prévoir que le minerai de chrome, qui, lorsque Vauquelin y découvrit ce métal, paraissait si peu abondant, deviendrait par la suite une branche importante de commerce ? A l'époque de sa découverte, le chromate de potasse se payait jusqu'à 24 francs l'once, soit 800 francs le kilo ; tandis qu'aujourd'hui les beaux cristaux de bichromate de potasse ne valent que 4 fr. 50 la livre (1). Dès que le besoin s'en est fait sentir, on a recherché des mines que jusque-là on avait négligées, et on a pu jeter dans le commerce une quantité suffisante d'un produit que l'industrie réclamait. Aujourd'hui, le chrome remplace avec avantage presque toutes les matières tinctoriales jaunes, employées à la teinture du coton et des toiles. Un des avantages que présente le chrome, c'est qu'on peut en tirer facilement toute la gamme des jaunes, depuis l'orangé jusqu'au citron le plus tendre ; et lorsque la teinture est faite d'une manière convenable, les jaunes et les verts fournis par ce métal sont supérieurs en éclat et en solidité à tous ceux qu'on tire du règne végétal.

La fabrique de Mulhouse qui fit la première application du jaune de chrome sur toiles, ne voulut pas profiter du privilège que lui aurait acquis un brevet d'invention. Cependant, pour s'assurer pendant

(1) Il n'en fut pas de même des Anglais. M. James Thomson prit un brevet d'importation accordant toutefois à Nicolas Kœchlin et frères, comme inventeurs, le droit de vendre leurs rouges turcs dans le royaume britannique (octobre 1825). C. K.

(1) En 1899, ils valaient 94 francs les 100 kilos. J. D.

quelque temps les avantages que devait lui offrir cette importante découverte, elle conçut le projet d'acheter tout le minerai de chrome qui se trouvait alors dans le commerce. Mais ce moyen ne fut pas d'un long succès. Le besoin et les demandes nombreuses de cet article, qui d'abord ne se tirait que du département du Var, firent bientôt découvrir d'autres mines, et il nous arriva, surtout de la Suède et de l'Amérique du Nord, une grande quantité de ce minerai.

On employait déjà le chromate de potasse pour teindre en jaune et en vert depuis plusieurs années, lorsqu'un fabricant anglais commença à s'en servir comme moyen d'enlevage, décolorant sur fond vert et bleu, en se fondant sur la propriété qu'a ce sel de céder facilement son oxygène, lorsqu'il est en contact d'un acide et d'une matière organique. Voici, par exemple, le procédé suivi pour enlever en blanc sur un fond vert solide : on teint d'abord la toile en bleu d'indigo uni, puis on imprègne cette toile d'un mordant d'acétate d'alumine dans lequel on a fait dissoudre une petite quantité d'un mélange de chromate neutre et de bichromate de potasse. On sèche à l'ombre, on imprime les objets qui doivent devenir blancs avec un mélange d'acides oxalique, tartrique et sulfurique. Au moment même de l'impression de cet enlevage, le bleu se décolore et le sous-acétate d'alumine se dissout. On passe alors la toile dans une eau de craie chaude et on teint en quercitron ou en garde.

Le chromate de potasse sert encore pour d'autres applications, comme jouissant de la propriété de donner plus d'intensité et d'éclat à plusieurs couleurs obtenues avec des substances organiques ; d'autres fois il est employé comme oxydant.

En 1819, un des associés de la manufacture de papiers peints de MM. Jean Zuber et Cie, de Rixheim, inventa, conjointement avec son parent, M. Michel Spoerlin, établi à Vienne, un moyen très ingénieux d'imprimer au châssis, et par la seule application d'une planche, plusieurs couleurs à la fois ou plusieurs gammes de couleurs différentes, depuis la teinte la plus claire jusqu'à la plus foncée, se fondant l'une dans l'autre à volonté, semblables aux couleurs prismatiques de l'arc-en-ciel. L'impression pouvait s'exécuter de la manière ordinaire, soit avec des planches à objets découpés, soit avec des planches unies ou à rayures. La beauté et la perfection que MM. Zuber et Cie parvinrent à donner à leurs produits par ce procédé, attirèrent bientôt l'attention des imprimeurs sur toiles, et plusieurs fabricants de Mulhouse en firent l'application avec succès. Les premières fabriques qui imitèrent ce genre, sous le nom de genre fondu, furent celles de MM. Dollfus-Mieg et de MM. Nicolas Kœchlin et frères. Les Anglais ne tardèrent pas à le copier sous le nom d'arc-en-ciel (*rain-bow*).

Vers l'année 1824, un fabricant de Londres fit la première application d'un vert solide, comme enluminage dans les genres riches perses, pouvant se teindre en quercitron. Ce vert se prépare avec de l'indigo précipité de sa dissolution dans un alcali, au moyen d'un acide ou du sel d'étain. On ajoute à cet indigo de l'alun et du sel d'étain ; on épaissit et on passe par une dissolution de carbonate de potasse ou d'eau de chaux, où l'indigo se redissout facilement.

On a vu naître différents perfectionnements dans l'art des toiles peintes depuis 1828 ; mais il est difficile d'en assigner la priorité d'invention, ces améliorations ayant paru dans plusieurs maisons à la fois. Telles sont plusieurs applications du jaune de chrome solide, du vert de chrome produit par le chromate de plomb et le bleu de Prusse, d'un blanc mat ou d'application produit par un sel de plomb insoluble, formé sur toile de toutes pièces. Cette dernière découverte est due au hasard et a été faite en préparant la base ou mordant de plomb pour teindre en jaune de chrome.

En 1829, on perfectionna beaucoup la teinture et l'application du violet d'orcanette. Quoique cette teinture fût déjà connue antérieurement, ce n'est qu'à cette époque qu'elle devint d'un emploi général. Ce beau fond violet fut enrichi plus tard par des réservages blancs et des couleurs d'enluminage (1).

Principaux genres exploités pendant la troisième époque. — Pendant la troisième époque, les impressions d'Alsace ont continué à jouir d'une réputation acquise sur tous les marchés du monde. Elles n'ont cessé de se faire distinguer avantageusement par le bon goût des dessins, la perfection de l'exécution, la richesse du coloris et la variété des genres. Les mouchoirs-schals ont été exploités presque exclusivement pendant plusieurs années par les fabriques du Haut-Rhin, celle d'Oberkampf, à Jouy, étant la seule qui ait pu rivaliser pour cet article.

Parmi les autres genres, les plus marquants sont les suivants :

Mouchoirs-schals, grande largeur, à fond uni avec bordure à fleurs de fantaisie et des enlevages blancs, enluminés ensuite en couleurs d'application.

Genre lapis, avec réservages à mordants, tant en nuances qu'en mouchoirs.

Genre mérinos, fond rouge turc avec enluminage, nuances et mouchoirs-schals, dont les dessins turcs à palmes imitèrent parfaitement les véritables cachemires.

Tous les genres d'impression au rouleau, principalement les genres miniatures, que nos fabricants ont portés à un haut degré de perfection, surtout pour le rose de garance, le violet, le vert faïence, etc.

Les enlevages en jaune de chrome sur plusieurs fonds.

Les genres résultant de l'application d'un grand nombre d'oxydes métalliques, avec enlevages et enluminage colorés ; tels sont les fonds bruns ou bistres obtenus avec l'oxyde de manganèse ; le fond vert métallique (vert de Scheele) ; fond jaune et orange de chrome, etc.

Impression en genre fondu.

Blanchiment. — On sait que Berthollet avait indiqué l'emploi du chlore pour accélérer le blanchiment, et que son procédé, désigné sous le nom de blanchiment chimique, fut d'abord mis en usage

(1) Il ne faut pas oublier les bleus et verts vapeur par le prussiate de potasse et un acide, avec addition d'un sel d'alumine ou d'un sel d'étain, dans la couleur, ou sur le tissu, et de matière colorante jaune dans le cas du vert. Ce genre de couleurs représente l'une des réactions et des fixations les plus ingénieuses du vaporisage. C'est aux Anglais que nous devons cette jolie application.

Ajoutons encore comme de leur provenance :

Le stannate de soude pour préparation des articles vapeur et l'aluminate de soude comme mordant, connus avant l'impression de la *Statistique*. C. K.

par Descroizilles. Pendant longtemps, cette manière de blanchir ne remplit qu'imparfaitement les conditions qu'on exige pour un blanc d'impression. Mais depuis quelques années, cette méthode a reçu de grandes améliorations qui ont beaucoup contribué à perfectionner et surtout à accélérer la fabrication des toiles peintes. Un autre avantage immense, dû à la promptitude du blanchiment aujourd'hui, c'est que le fabricant d'indiennes a besoin d'un capital bien moindre pour son approvisionnement de toiles, puisqu'au lieu de trois mois qu'on mettait autrefois à les blanchir, on obtient aujourd'hui en huit jours, et sans exposition sur un pré, un blanc parfait et propre à tout genre d'impression.

Les principaux perfectionnements apportés au blanchiment et à la préparation des toiles pour l'impression, sont :

1° De savoir régler le blanchiment suivant l'emploi et la destination des toiles, soit pour la teinture, soit pour l'apprêt ou la vente en blanc ;

2° D'opérer le blanchiment dans l'espace de huit jours et sans exposer sur pré ;

3° D'éviter les taches dans la teinture en garance, ce qui est dû principalement à l'ébullition des toiles dans un lait de chaux ;

4° De savoir régler l'emploi du chlorure de chaux pour obtenir un blanc parfait sans altérer la toile ;

5° De rendre la surface de la toile plus unie et plus propre aux impressions délicates et aux fonds de couleurs, en la dépouillant de son duvet, par l'opération du grillage ou du flambage au gaz ;

6° Enfin, d'avoir suivi, pour toutes les opérations du blanchiment chimique, une théorie bien raisonnée.

Le blanchiment des toiles est devenu une industrie très importante pour notre département. Un grand nombre d'établissements de ce genre y existent déjà, et peu à peu les fabricants d'indiennes, qui naguère blanchissaient presque toutes leurs toiles, les donnent à présent à blanchir à façon, y trouvant plus d'économie, puisqu'on leur fait payer pour une pièce 1/4 de trente à trente-deux aunes, en blanc d'impression, de 1 fr. 25 à 1 fr. 50. Il est vrai que les matières employées au blanchiment, c'est-à-dire la soude, qui a remplacé la potasse, la chaux, le chlorure de chaux et l'acide sulfurique, sont à très bas prix.

Toiles employées a la troisième époque. — Comme on l'a déjà dit, l'usage des toiles des Indes diminua progressivement jusqu'en 1808, époque à laquelle ces toiles ne purent plus soutenir la concurrence avec celles fabriquées en Angleterre et en France, aussi bien sous le rapport du prix que sous celui de la qualité, surtout pour les toiles fines, comme Cambriks et Perkales. Les filatures et les tissages ne se répandirent pas aussi rapidement en France qu'en Angleterre ; aussi, pendant nombre d'années, fûmes-nous, sous ce rapport, tributaires de cette dernière puissance. Jusqu'à la prohibition générale des toiles sous l'Empire (de 1808 à 1810), les toiles étrangères pouvaient entrer sur le territoire moyennant un droit de 50 francs par quintal ; mais l'État fut souvent frustré de ce droit par la fraude, dont la prime se faisait à 25 francs.

Ce système contribua beaucoup à maintenir le prix des toiles très élevé, attendu que la fabrication indigène était loin de suffire à la consommation. Quelques fabricants de toiles peintes tissaient eux-mêmes les toiles qui alimentaient les manufactures ; les autres avaient été obligés jusque-là de se les procurer en grande partie à l'étranger, puisqu'en France il n'y avait, pour ainsi dire, que Saint-Quentin qui en livrât au commerce.

Les toiles employées de 1800 à 1808 étaient les

TOILES ÉTRANGÈRES

Guinée	7/8,	de 28 aunes	à fr.	3 15	l'aune.
Baffias	3/4,	10 —		2 40	—
Casses	3/4,	16 —		2 75	—
Salemporis	7/8,	14 —		3 »	—
Sanas fines	7/8,	16 —		3 45	—
Casses mamoudis	3/4,	15 —		3 50	—
Hamans	4/4,	9/12 —		4 35	—
Cambriks	7/8,	10 —		4 75	—
Cambriks	3/4,	19 —		3 »	—
Calicots	3/3,	19 —		2 75	—
Toiles suisses	3/4, 7/4, 8/4,	de 15 à 16 aunes.			

Toiles indigènes de 1806 a 1810.

Toiles 3/4, 75 portées, de 18 à 19 aunes, à 3 fr. 60 l'aune.
Toiles 3/4, 80 portées, de 18 à 19 aunes, de 4 fr. 75 à 4 fr. l'aune.

Les toiles communes pour indiennes ordinaires se tiraient de la Suisse ou des fabriques indigènes, principalement de Tarare et d'Alsace.

Après la Restauration, la fabrication des toiles prit en peu de temps une grande extension, par suite des perfectionnements apportés dans les machines, dont les unes furent importées d'Angleterre et les autres inventées en France. Bientôt le tissage mécanique et le bas prix des matières premières influèrent à leur tour sur la valeur des toiles. Les métiers, ayant été perfectionnés, purent produire une quantité presque double de marchandises dans le même temps et avec les mêmes frais, ce qui amena une diminution successive de la main-d'œuvre du tileur et du tisserand. Réduit par la libre concurrence, le prix de façon du tissage d'une pièce 3/4 de 20 aunes à 75 portées qui, en 1808, se payait 12 francs (prix exorbitant, il est vrai), est descendu successivement à 4 francs et même 3 francs la pièce de même qualité, mais ayant de 30 à 32 aunes.

Le prix des toiles a constamment varié depuis le commencement du siècle, tantôt par suite des événements politiques, tantôt par la difficulté plus ou moins grande de se procurer les matières premières, et aujourd'hui par la concurrence que se font les filatures et les tissages.

Pendant le système continental, les toiles se payaient aux prix exorbitants de 4 à 5 francs l'aune. Il est vrai qu'à cette époque, le coton en laine payait un droit d'entrée énorme de 9 francs par kilogramme. Mais après la Restauration, un grand nombre de filatures et de tissages s'établirent, surtout en Alsace, ce qui occasionna une baisse progressive dans les filés et les toiles, et fit tomber le prix du calicot 3/4, 75 portées, à 75 centimes et même à 65 centimes l'aune.

Quant aux mousselines, on en imprimait fort peu encore en 1811. Ce n'est que vers 1815 que quelques fabriques du Haut-Rhin commencèrent à en livrer au commerce ; et à cette époque, on tirait le tissu de Tarare ou de Saint-Quentin. Mais ce genre d'impression devenant de plus en plus important par sa consommation, plusieurs fabricants de toiles peintes du département commencèrent en 1819 à tisser les mousselines. Leurs produits dépassèrent bientôt en qualité ceux de Saint-Quentin et de Tarare et dès

1826 toutes les mousselines imprimées dans le Haut-Rhin furent tissées dans le pays.

D'abord on n'imprima que sur mousselines unies et sur jaconas, puis sur mousselines façonnées à rayures et à carreaux. L'impression de ces tissus fut bientôt portée à une grande perfection, et les fabricants du Haut-Rhin exploitèrent presque si exclusivement ce genre, qu'en 1828 on ne voyait que fort rarement des mousselines anglaises vendues en France, quoique jusqu'alors les mousselines imprimées en Angleterre fussent généralement préférées aux nôtres.

En 1829, MM. Nicolas Koechlin et Frères apportèrent un nouveau perfectionnement à ce tissu, en produisant des bandes satinées qui égalaient presque le lustre de la soie et qui contribuèrent beaucoup à augmenter l'éclat des couleurs (1).

Les mousselines vendues pour l'impression sont les suivantes :

Jaconas, 3/4, de 30 aunes, de 1 fr. 30 à 1 fr. 50.
Mousselines unies claires, 3/4, de 30 aunes, de 1 fr. 25 à 1 fr. 50.
Mousselines façonnées, à bandes croisées ou à bandes lisses, 3/4, de 30 aunes, de 1 fr. 50 à 2 francs.
Mousselines à bandes satinées, 3/4, de 30 aunes, de 1 fr. 50 à 2 francs.

Partie mercantile et Débouchés. — Comme nous l'avons déjà fait observer, l'industrie des toiles peintes n'a cessé d'être sous l'influence des événements politiques qui ont agité l'Europe pendant la troisième époque. Nous avons vu quels changements ces événements avaient apportés à la situation topographique de notre département, sous le rapport de ses relations commerciales.

Le Haut-Rhin fut, durant nombre d'années, avant et pendant le système continental, le centre de la vente de l'indienne. Presque toutes les maisons s'occupant de cet article, les fabricants de l'intérieur, les maisons intermédiaires entre le fabricant et les consommateurs, de la Suisse, de l'Allemagne, de Montpellier, de Paris, etc., avaient des succursales à Mulhouse ou dans les environs pour faire leurs achats. C'est de là qu'on exploitait la France, l'Allemagne, l'Italie, la Russie, la Hollande, l'Espagne : car avant les événements de 1814, les manufactures françaises avaient pour débouchés les deux tiers au moins du continent européen. Mais en 1814, la France se trouvant refoulée en deçà de ses anciennes limites, le nombre des marchés sur lesquels nos marchandises étaient admises diminua considérablement. Cependant la paix générale laissait l'espoir de lutter avec l'Angleterre sur la plupart des marchés. Cette considération encouragea les fabricants de toiles peintes; mais elle attira dans l'industrie un grand nombre de personnes qui, jusqu'alors, avaient été au service du gouvernement et qui voulurent s'ouvrir une carrière plus indépendante. Ainsi, le nombre des établissements de tous genres fut augmenté dans un rapport presque hors de proportion avec nos débouchés restreints, ce qui devait amener un encombrement de marchandises et une baisse dans les prix qui contribuèrent beaucoup aux revers qu'ont essuyés nos manufactures à cette époque.

D'autres causes encore contribuèrent à ce trop-plein. Des établissements montés sur la plus grande échelle et basés sur tous les moyens mécaniques propres à accélérer la fabrication, à perfectionner et à ménager la main-d'œuvre, couvrirent bientôt la France et principalement le Haut-Rhin. Nos relations avec l'Angleterre facilitèrent beaucoup ces entreprises : tout fut imité de nos voisins d'outre-mer Malheureusement, pour concourir avantageusement avec ce pays, il nous manquait des parties essentielles que nos rivaux possèdent, savoir : la houille à très bas prix, ainsi que le fer et la construction des machines; de nombreux débouchés; une marine marchande florissante; de gros capitaux; des maisons intermédiaires; un système de crédit soutenu par des banques de province, etc.

Cet élan industriel fut d'abord couronné d'un plein succès, mais les mains d'hommes se trouvant multipliées par les machines, on ne tarda pas à produire trop de marchandises pour la consommation de la France seule et du peu de débouchés qui nous restaient à l'extérieur, débouchés qui avaient diminué d'autant plus que l'industrie des toiles peintes avait aussi fait de grands progrès dans plusieurs autres Etats de l'Europe.

La première conséquence de cette crise fut d'obliger à produire au meilleur marché possible, afin d'augmenter le nombre des consommateurs et de lutter avec l'étranger par le prix modique de la marchandise. Nous avons vu, en effet, que c'est à cela surtout qu'ont dû se porter, depuis, presque tous les efforts du fabricant. C'est dans ce but, par exemple, que les maisons colossales, nées du système continental et qui réunissaient toutes les branches, comme les filatures, tissages, blanchiment, impression, construction, fabrication de produits chimiques, ont dû se séparer en plusieurs établissements, pour exploiter chacune exclusivement quelqu'une de ces industries.

Plusieurs autres causes ont influé sur la réduction des prix dans la vente des toiles peintes. Le blanchiment des toiles est devenu plus facile et, s'exécutant en peu de jours, il exige beaucoup moins de capitaux. D'un autre côté, la grande facilité de se procurer sur place les drogues et les produits chimiques, les toiles écrues ou blanchies, la concurrence parmi les commissionnaires et les fabriques de produits chimiques,

(1) Ce genre fut porté plus tard par M. Jean Grosjean à un de ces degrés de perfection qui serviront toujours de type aux dessinateurs, aux graveurs, aux imprimeurs et aux fabricants.

Ajoutons à cette dernière note encore trois fabrications de la localité :

L'une montre du bleu de Prusse qui a enlevé un mordant d'alumine et conservé sa nuance après la teinture de ce mordant en rouge ou orange garancé.

Une autre fabrication convertissait du violet en vert sous une impression jaune; conversion provenant d'un violet garance passé en prussiate acide, recouvert après cette préparation d'un enlevage jaune de chrome (nitrate de plomb et acide tartrique) et plongé en cuve décolorante. Dans cette opération le violet sous-jacent au jaune perd sa garance; sa base transformée en bleu ne peut reparaître alors qu'en vert après chromatage, tandis que le violet non recouvert et qui avait été viré par le prussiate, reprend par l'alcalinité de la cuve sa teinte primitive.

Le troisième article, enfin, et cet article serait une énigme pour plus d'un amateur de nos articles, consistait en rouge ou grenat d'un fond bleu de cuve; couleurs parcourues ensuite par un dessin ou réseau qui ressortait en double teinte, tant sur la partie garancée que sur l'indigo. Cette bizarrerie était encore une application de la cuve décolorante dans laquelle avait été tenu jusqu'à dégradation suffisante un lapis recouvert d'un dessin indépendant à mastic gras. C. K.

es machines qu'on a à meilleur marché chez les constructeurs, les perfectionnements apportés à la gravure sur rouleau, la diminution des prix dans le combustible depuis qu'on l'apporte par le canal du Rhin, l'existence à Mulhouse d'une Bourse qui facilite les achats et régularise les prix, sont autant d'avantages pour le fabricant d'indiennes, qui n'achète qu'à mesure des besoins, ce qui économise les capitaux qu'il lui fallait autrefois pour ses approvisionnements. En outre, la plupart des fabricants, vendant aujourd'hui au comptant (1) ou au terme de trois mois, au lieu de neuf ou douze qu'ils accordaient autrefois, le revirement des marchandises se fait plus vite et on n'a pas tant de chance à courir.

Tous ces avantages nous permettront bientôt de voir nos marchandises rivaliser avec celles de l'étranger quant au bon marché, tandis qu'elles leur sont supérieures sous le rapport du goût et de l'exécution. Mais pour atteindre, sous ce rapport, tout le succès qu'on peut se promettre, il faudrait que le commerce d'exportation prît plus d'importance et de stabilité. Nous avons vu que la position topographique du Haut-Rhin est peu favorable à notre industrie depuis que le système actuel de douanes est établi en Europe. Elle ne l'est pas davantage pour lutter avec les fabriques de l'intérieur, à cause de notre distance des ports de mer, qui augmente beaucoup le transport des matières premières et celui des marchandises fabriquées pour l'exportation. Cependant, nous pouvons espérer que notre position sera bientôt améliorée sous ce dernier rapport. Un entrepôt établi à Mulhouse suppléera en partie à la distance des ports de mer, le canal du Rhône au Rhin nous met désormais à l'abri du monopole des houilles; et si, pendant la paix générale, dont nous jouissons, le gouvernement s'occupait à faire des traités de commerce avantageux, si notre marine marchande prenait une plus grande extension, et s'il se créait des compagnies d'exportation, nous ne redouterions la concurrence des Suisses et des Anglais sur aucun marché du monde.

La vente de l'indienne se fait aujourd'hui de différentes manières : par des dépôts formés dans les principales villes; par les voyageurs et par la consignation chez les commissionnaires. Ce dernier mode a été adopté en grande partie depuis que le système d'économie introduit dans les fabriques ne permet plus de faire les frais de loyer, de voyageurs, de commis, etc., pour un seul article. D'ailleurs, les acheteurs préfèrent trouver dans une même maison un assortiment de plusieurs genres.

Depuis la paix de 1815, on doit classer nos débouchés en deux parties distinctes : ceux de l'Europe, pour la consommation locale, et ceux d'outre-mer. La paix ayant amené la concurrence de l'Angleterre, et plusieurs États s'étant successivement enrichis de fabriques indigènes, qu'il fallait protéger par de forts droits d'entrée et quelquefois même par des lois prohibitives, les ventes de notre département en Italie (sauf quelques articles de mode pour Gênes, Turin et Milan), en Allemagne et en Portugal furent réduites presque à rien. Nous continuâmes à envoyer quelques marchandises en Russie; mais elles y ont été prohibées depuis 1824. L'Espagne recevait beaucoup de nos articles en contrebande jusqu'à la dernière entrée des troupes françaises. Depuis lors, l'Alsace est entièrement privée de ces anciens débouchés, qui sont aujourd'hui pourvus par l'Angleterre. La Hollande et surtout la Belgique, habituées au goût français et ayant un système de douane très sévère qui, vu les forts droits, empêchait l'entrée des articles communs, continuèrent à tirer du Haut-Rhin une partie de leur consommation. Il y a deux ou trois ans que les débouchés du Haut-Rhin sur le continent se réduisaient, à quelques exceptions près, à la Belgique et à la Hollande; mais les bas prix auxquels ses produits sont descendus, font espérer à cet égard un changement favorable. On commence à vendre en Allemagne, en Italie et dans tous les pays où nos marchandises ne sont pas prohibées.

Après la paix de 1815, le Haut-Rhin commença à faire des envois en Turquie, destinés pour la Perse; à la Nouvelle-Orléans, pour le Mexique; au Brésil, au Chili et au Pérou; à Londres, d'où on les expédiait aux Indes orientales, aux îles Philippines et en Chine; en Égypte; à New-York, d'où ils allaient dans l'Amérique du Sud et aux Indes; dans les Antilles françaises. Ces expéditions consistaient principalement en articles dits rouge d'Andrinople, pour lesquels les Anglais ne pouvaient soutenir notre concurrence. Mais depuis que les Anglais sont successivement parvenus à faire avec plusieurs puissances d'outre-mer des traités de commerce avantageux pour eux et défavorables à l'industrie française, ces exportations ont beaucoup diminué et se bornent à peu près aujourd'hui aux expéditions pour le Mexique, où les articles français jouissent d'une grande vogue; à New-York, où la principale consommation se fait en toiles et mousselines imprimées françaises. Nous n'envoyons plus que peu de marchandises aux Antilles et moins encore en Turquie. Cependant, le bas prix auquel nos impressions sont tombées, et quelques maisons intermédiaires américaines qui se sont établies à Paris, nous permettent d'espérer que le Haut-Rhin pourra regagner les débouchés d'outre-mer qu'il exploitait autrefois.

Il y a six à huit ans qu'il n'existait à Paris que deux maisons intermédiaires américaines, tandis qu'on en compte aujourd'hui plus que douze qui font de grands achats pour l'exportation et qui, outre ce qui se fabrique déjà en France, font créer des genres nouveaux, pour plusieurs desquels elles luttent avantageusement contre l'Angleterre. Ce commerce intermédiaire ne peut produire que d'heureux résultats, et il serait à désirer qu'il s'étendît davantage, car le fabricant, lui-même, ne peut pas s'en charger; il lui faudrait des capitaux immenses.

Autrefois, la moitié au moins des maisons du Haut-Rhin exploitait surtout les mouchoirs-schals; mais ce genre est aujourd'hui de peu d'importance pour notre pays, depuis que ces schals ont été remplacés en grande partie par les impressions sur laine et sur soie et coton, et que les fabriques d'Aix, d'Avignon et de Lyon exploitent tout le Midi pour les schals imprimés sur toile de coton.

CHAPITRE II

Historique de l'indienne de 1830 à 1870.

La période que nous abordons maintenant, se distingue des précédentes par le concours de plus en plus important que la science apporte aux procédés usités dans les fabriques d'indiennes.

Ce concours, l'industrie de l'impression le doit

(1) Nous n'en sommes plus là en 1900, malheureusement ! Le terme de six mois ou davantage est devenu trop fréquent. A. T.

dans une large mesure à l'initiative industrielle de Mulhouse.

Les hommes remarquables qui la fondèrent, avaient pour but « l'avancement et la propagation de l'industrie », ainsi que la recherche de solutions scientifiques aux procédés qui avaient été établis par les tâtonnements de l'expérience et l'empirisme. Le comité de chimie, composé, dès l'abord, de chimistes distingués, hommes de science autant qu'habiles techniciens, sachant, par des méthodes précises, établir des expériences probantes et en tirer des conclusions justes, le comité de chimie fournit bientôt des travaux qui placèrent la Société industrielle au premier rang des sociétés scientifiques. Jules Simon, ministre de l'instruction publique, a cité la Société industrielle de Mulhouse, comme étant à la tête de toutes les sociétés savantes (1).

Ce sont ces travaux qui, créant à la fabrication de l'indienne une base solide, lui permirent d'atteindre et de conserver les deux éléments qui firent sa supériorité et sa force : la régularité des procédés et la perfection des produits. En jetant un rapide coup d'œil sur l'ensemble de ces études, nous signalerons tout d'abord le mémoire de M. Daniel Kœchlin-Schouch sur la composition des mordants d'alumine (2), inconnue jusque-là ; sur l'influence de l'air humide dans leur combinaison avec le tissu et sur le dégommage en bouse de vache; ceux de MM. Robiquet et Colin traitant de l'extraction de la matière colorante pure de la garance, à laquelle ils assignèrent le nom d'alizarine (3); le travail de M. Kuhlmann, de Lille, sur le même sujet (4) : les importants mémoires de M. Ed. Schwartz concernant le blanchiment des tissus de coton (5), qui donnèrent lieu aux rapports faits par M. Aug. Scheurer-Rott (6), dans lesquels ce dernier établit d'une manière scientifique le rôle de la lessive de chaux, la nécessité de la faire suivre d'un acidage, de préférence l'acide chlorhydrique, et assigne l'ordre dans lequel les diverses opérations, constituant le blanchiment, doivent se suivre.

Il ne restait plus alors pour compléter la méthode de blanchir, qui a été généralement adoptée depuis cette découverte, que l'introduction de la colophane dans la lessive de soude, perfectionnement de la plus haute importance. D'après une correspondance M. G. Schæffer, Mme veuve Bruckbæck, à Regensbourg, près d'Ausbourg, se fit patenter, en 1827, pour cet objet. Le brevet fut vendu à un nommé Heinzelmann qui emporta le procédé en Écosse; c'est en effet de là qu'il fut connu en France, vers 1836 (7).

Nous voyons ensuite les nombreux et instructifs travaux de M. Henri Schlumberger (8) sur la fixation des mordants de fer; sur la théorie des couleurs fixées par le passage en bichromate de potasse; sur les essais comparatifs de la valeur tinctoriale des garances; sur l'identité des matières colorantes contenues dans les garances de différentes provenances; sur la détermination de la valeur tinctoriale des indigos; enfin, sur une nouvelle série de sels doubles de cuivre et de sel ammoniac, inconnus jusque-là, travail de chimie pure de la plus grande valeur, qui suivit celui non moins remarquable de MM. Camille Kœchlin et Plessy sur l'action oxydante des sels de cuivre joints à du sel ammoniac (1).

Citons encore les études chimiques de la bouse de vache, qui ont permis d'établir la théorie de son action dans le dégommage des mordants, due à M. le Dr Penot et à M. Camille Kœchlin (2). Mentionnons ici les dégommages en phosphate et en arséniate de soude et celui au silicate de soude qui n'est venu qu'environ dix ans plus tard. L'application de ces trois sels au dégommage des mordants nous vient d'Angleterre. Les premiers ont été employés d'abord par les fabricants d'indiennes Mercer et Blyta, de Manchester, en 1839.

Les recherches de procédés nouveaux étaient activement poussées dans les fabriques; la maison Frères Kœchlin, inaugurait en 1834, l'emploi du bichromate de potasse (3) pour la fixation du cachou, puis ensuite pour celle des extraits de campêche et de bois rouge et jaune; mais c'est en Allemagne que l'on produisit bientôt après des fonds puces et noirs par le même procédé, qui par leur facilité de fabrication s'alliaient heureusement à d'autres couleur vapeurs.

En 1836, les Anglais inventèrent le bleu et le vert solides, par impression d'indigo réduit et passage subséquent en carbonate de soude ou en chaux caustique ; le vert s'obtenait par adjonction d'un sel de plomb dont la base se trouvait fixée par le même passage alcalin et qu'on transformait en chromate de plomb par un passage en bichromate de potasse. Ce procédé remplaça les bleus de pinceau de faïencés, dont l'emploi était plus coûteux, et le bleu de Prusse d'application, dont l'instabilité faisait contraste avec les couleurs solides auxquelles on l'associait.

« On admira alors les belles impressions genre « fond blanc garancé, enluminage bleu et vert soli- « des sur mousseline, jaconas, etc., produites par « MM. Hartmann, de Munster, Frères Kœchlin, « Grosjean, etc. (4). »

La fabrication du bleu solide par ce procédé est restée jusqu'à ces dernières années dans la pratique des fabriques d'indiennes, notamment pour l'article chemise.

1) *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, 1873, p. 2.
2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, I, p. 277.
3) *Idem*, I, p. 126.
4) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, I, p. 146.
(5) *Idem*, 1835, p. 252.
6) *Idem*, 1835, p. 270.
(7) Schutzenberger : *Traité des matières colorantes*, vol. I, p. 73.
8) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1838, 1839, 1840, 1841, etc.

(1) Camille Kœchlin et Mathieu Plessy : « Action du sel ammoniac dans l'oxydation des matières colorantes par les sels de cuivre. » *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1849, p. 311.
(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1835, p. 113 à 190.
(3) *Idem*, 1853, p. 412.
(4) Persoz, tome III, p. 72.

(*A suivre.*)

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier alfa fabriqué spécialement pour la *Revue*.

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1902

I. Table des matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A, par numéros ; B, par noms d'auteurs ; C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Alizarine (Procédé nouveau de teinture avec des couleurs d') et autres colorants à mordants, par M. *Charles Knapstein*, 274.

Aminoazoïques et diazoaminés (Influence des substitutions sur la formation des composés), par M. *G. T. Morgam*, 82.

Analyse spectroscopique appliquée aux industries de la teinture et de l'impression. — Nouvelle méthode d'analyse qualitative des matières colorantes artificielles, par M. *J. Pokorny*, 247 Remarques par M. Léon Lefèvre.

Analyse *spectroscopique* des matières colorantes artificielles, par M. *M. P.*, 272. — Essai pratique par M. *Léon Lefèvre*. 304.

Aniline (Nouveau mode de préparation), 119.

Anilines tribalogenées symétriques (nitration des), par M. *K. J. P. Orton*, 226.

Anilinomalonique (Sur l'ester de l'acide et ses dérivés), par MM. *Conrad* et *H. Reinbach*, 126.

Anniversaire (25e) de M. Albert Scheurer, à la présidence du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, 162.

Article naphtol enluminé (Note sur un perfectionnement fait dans la fabrication de l'), par M. *Ed. Justin Mueller*, 75.

Azobenzène (Sur quelques propriétés de l'), et de l'hydrazobenzène, par MM. *Freundler* et *Béranger*, 82.

Azoïques (colorants) à partir de la méthylphénylglycine, par M. *J. Mai*, 126 (Voy. aussi *Couleurs, colorants et Matières colorantes*).

Azoxone (La plus simple), par MM. *Kehrmann* et *Saager*, 127.

Azthionium (Sur les composés), par M. *F. Kehrmann*, 66.

Benzoylatine d'acide gras (Sur la) en présence d'ammoniaque ; formation d'amides, par M. *K. J. P. Orton*, 82.

Bibliographie. — *Lehrbuch der Farben chemie*, de M. G. von Georgievics, 55. — *Chemische zeitschrift*, de M. Abrens, 56. — *Zeitschrift für farben und textil chemie*, de M. Buntrock, 56. — *L'industrie des Matières colorantes*, par M. J. Dupont, préface de M. Lauth, 72. — *Taschenbuch für die Farberei und farben fabrikation*, de H. Surbeck, 300. — *Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse et ses environs au XIXe siècle. Enquête centennale publiée par la Société industrielle de Mulhouse*, 301. — *Bleaching of cotton fabrics comprising calico bleaching printing and dyeing*, par M. Antonio Sansone, 174. — *Table des matières des séances du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse*, oct. 1866-nov. 1900, par M. Albert Scheurer, 205. — *Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes*, par M. Jules Garçon, 206. — *Spektral analytischer nachweis künstlichen organischen Farbstoffe*, par M. Formánek, 270. — *Die qualitative spectralanalyse anorganische Korpser* par M. Formánek, 326. *Chimie des parfums et fabrication des essences*, par M. S. Piesse, 326.

Blanchiment par le permangate de potasse des matières organiques (coton, lin, cellulose), par M. *Aug. Schmidt*, 101.

— de la laine par l'eau oxygénée, 15.

— au large des tissus de coton, par M. *Léon Lefèvre*, 207.

Blanchiment et apprêt des rideaux en Angleterre, par M. *F. Milius*, 95.

Bleu de benzidine (Sur quelques réactions de la benzidine), par M. *G. Sagel*, 153.

Bleu carmin (Étude sur le), par M. *Sisley*, 57.

Bleu immédiat, rougé en impression, par M. *Ed. Justin Mueller*, 271.

— (Teinture sur coton), par M. *F. Stehlin*, 44.

Bleu de rosaniline et de paraphénylène diamine, par M. *A. Rosenstiehl*, 227.

Bois de teinture (Importation au Havre), 238.

Brésiline et hématoxyline (Leur constitution et celle de l'acide brésilique), par M. *W.-H. Perkin, jun.*, 83.

Brevets d'invention en France, 273.

— (La loi en Angleterre), par M. *R.-J. Levy*, 142.

Brevets (Revue des). *Anglais :* 16, 86, 109, 138, 168, 228, 290.

— *Français :* 20, 48, 169, 190, 231, 295.

Cachou sur coton (Enlevage blanc), par M. *S. Latkiewicz*, 46.

Carbinol (Sur les propriétés basiques du), et sur la constitution du « triphénylméthyle », par MM. *Kehrmann* et *Wentzel*, 44.

Chapeaux (Fabrication, matière première et teinture, par M. *Em. Frankl*, 43.

Chlorage à la vapeur (Sur un nouvel appareil), par M. *Depierre*, 129.

Chromaline D., par M. *Alfred Abt*, 269.

Chromate de plomb (Inconvénients de sa teinture) par M. *Leclerc du Pu ligny*, 306.

Colorants formés directement sur la fibre (Voy. *Teinture*).

Colorants basiques (Sur le rongeage des), par *Hofmann*, 133.

— **oxyazoïques** (Développement historique) par M. *Sedlaczek*, 31.

Colorants soufrés (Impression des), 43.

— dans l'impression des tissus de coton, par M. *A. Sansone*, 175.

Colorations vitales, par M. *M. Nicolle*, 143.

Congrès international de chimie appliquée à Berlin en 1903, 328.

Correspondance. — Lettre de M. *Albert Scheurer*, 205. — Lettre de M. *Rigamonti*, 270. — De MM. *Pierron* et *Dossignol*.

Coton (Nature hygroscopique), par M. *J.-H. Lester*, 186. — Action de certains composés organiques soufrés, par MM. *J.-R. Appleyard* et *J.-B. Deakin*, 166. — (Voy. aussi *Oxyde de chrome*).

— **mercerisé** (Voy. *Ac. lactique*, 16).

Couleurs azoïques (Recherches sur la production des) — sur la fibre, par M. *G. Grant. Hepburn*, 47. (Voy. aussi *Matières colorantes.*)

— **d'aniline** teintes et rongées ou réservées. (Quelques communications sur l'article), par M. *L. Coberti*, 133.

— **de chrome** (A propos d'une soi disant) — vendue sous le nom de *Trefstis Chromoxyde*, par M. *C. Schultz*, 46.

Crin (Succédané du), par M. *K. Suvern*, 43.

Cuirs (Solidité à la lumière des), teints avec les couleurs dérivées du goudron, par M. *Char. Lamb*, 103. — (Voy. aussi *Tilane*).

Dioxyphénazine 2. 3. (Sur les propriétés tinctoriales de la), par M. *E. Noelting*, 75.

Droit de fabrication sur l'alcool, 110.

Droits de douane sur les couleurs aux États-Unis, 88.

Eau oxygénée (Fabrication, propriétés et usages), par M. *Charles A. Fawsitt*, 130.

Ébène vert (Sur les matières colorantes de l'), par MM. *A.-G. Perkin* et *S. Briggs*, 165.
Enlevages sur colorants basiques, par M. *Hofmann*, 43.
Erica (Sur quelques isomères de la base), par MM. *G. Schulz* et *Tichomiroff*, 188.
Essais pour augmenter la solidité à la lumière des matières colorantes pour coton, par M. *P. Krais*, 36.
Éthyltéoline (Sur l'α-), par MM. *V. Kostanecki* et *A. Rozycki*, 15.
Étuves (Voy. *Séchoirs*).
Filés (Appareils pour mesurer leur résistance), par M. *J.-H. Lester*, 165.
Fluorindine (Sur une nouvelle synthèse), par MM. *Nietzki* et *Slaboszewicz*, 15.
Formique (ac.) en impression, par M. *Piequet*, 319.
Gallamique (Voy. *Hexaoxyaurinetricarboxylamide*).
Gallocyanines et leurs dérivés, par M. *Charles Vaucher*, 61. — Rapport sur ce travail, par M. *Noelting*, 63.
Glycéride (Sur un nouveau), par M. *W. Smith*, 82.
Gomme artificielle (Moyen d'extraction des eaux résiduaires de la fabrication de la pâte de bois (ou cellulose) par le bisulfite), par M. *A. Schlumberger*, 226.
Hexaoxyaurinetricarboxylamide (Contribution à la connaissance de l'acide gallamique), par M. *Schell*, 124.
Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse et de ses environs : Bibliographie, 301 ; Extrait, 277.
Hypochlorite de soude, par M. *Sinder*, 317.
Impression (Voy. *Bleu immédiat*, 271). — Histoire documentaire, 277. — Colorants soufrés, 43.
Impression textile à plat. — (Nouveau procédé d'impression, sur étoffe), par M. *F. Haber*, 135.
Indanthrène (Etude sur l'), par M. *Emile Blendel*, 38.
Indigo (Eaux résiduelles de la teinture de l'), par MM. *Mac. Lean*, *Wilson* et *Halliwell*, 186. — (Importation), 238. — naturel (Nouvelle source), 3. — En Allemagne, 16. — (Sa récolte dans l'Inde), 56. — (Son prix), 110. — (Fixation par vaporisage, au moyen de soude caustique et de dextrine), par M. *Paul Wilhelm*, 137. Rapport sur ce travail, par M. *Henri Grosheintz*, 137. — (Quelques méthodes pour la production d'enlevages et de réserves sur l'), par M. *W. G. White*, 167. — Contribution à l'étude du bleu et du rouge par M. *Vaubel*, 313.
Indigotine ordinaire (Sur l'état polymérisé de l'), et la transformation isomérique de l'indigotine en indirubine, par M. *Maillard*, 84.
Indoxyle cristallisé, par MM. *D. Vorländer* et *B. Drescher*, 265.
Industrie du goudron de houille (Voy. *Progrès*).
Iodure de méthylène (Actions sur quelques amines aromatiques), par MM. *A. Senies* et *W. Goodwin*, 165.
Jaune diamant G (Sur une nouvelle préparation du), par M. *C. Schultz*, 66.
Jurisprudence, 325.
Lactique (Acide) et cotou mercerisé, 16.
Laine (Action de la soude caustique sur la), par M. *J.-Merritt Matthews*, 189 ; — par M. *Wosburn*, 85 ; — Influence de quelques mordants sur sa filabilité, par M. *S. Kapff*, 132 ; — (Voy. aussi *Blanchiment*).
Lencauramines (Synthèse de — aryles), par MM. *R. Mohlau*, *Heinze* et *Zimmermann*, 126.
Matières colorantes contenant du soufre (Préparation de), par MM. *Meyenberg* et *R.-J. Lévy*, 212.
— sur laine (Fixation de quelques), par M. *Horace Kwchlin*, 265. Rapport sur ce travail, par M. *Camille Faure*, 263.
— pour coton (Voy. *Essais*).
Matières colorantes azoïques nitrées (Action des sulfures, des sulfites et des hydrosulfites), par MM. *Rosensthiel* et *Suais*, 124.
Matières colorantes azoïques o.-nitrées (Réduction et production de dérivés substitués du phényl-pseudoazimidrobenzol), par MM. *Rosensthiel* et *Sons*, 124.
Mercerisage. — La réfrigération est-elle nécessaire dans le mercerisage du coton, par M. *C. Kurz*. Observation, par M. *Léon Lefévre*, 2 ; — des cotons filés, par M. *Francis Beltzer*, 25 ; — (Remarques sur le), par M. *Paul Bourcart*, 35 ; — Observation par M. *Léon Lefévre*, 35 ; — (Mesure des efforts développés par les tissus de coton pendant certaines phases du mercerisage), par M. *Henri Grosheintz*, 128 ; — (Annulation des brevets allemands Thomas et Prévost), 129.
Métadiamines aromatiques (Influence de la substitution sur les réactions des), par M. *G. Morgan*, 190.
Méthylphénylglycine (Voy. *Azoïques*).
Mordants de titane, par MM. *P. Spence* et *Sons*, 66.
Mouillage du coton, par M. *Ed. Justin-Mueller*, 264.
Mulhouse (Voy. *Histoire documentaire*).
Myricétine, par M. *A.-G. Perkin*, 164.
Naphtacridine (Sur les **3** diméthylamino **1.2**), par MM. *Ullmann* et *F. Marie*, 66. — (Sur les **3** alcoylamino **9** phényl **1.2**), par MM. *F. Ullmann*, *M. Rozenband*, *B. Mulhhauser* et *E. Grether*, 127.
Naphtazarineisomère par MM. *Friedländer* et *Silberstein*.
Néerologie. — Oscar Scheurer, par MM. *Prud'homme*, 174. — J.-J. Hummel, par MM. *Prud'homme*, 302.
Noir au bois, par M. *Ad. Busch*, 46 ; — au campêche imprimé sur naphtolate de soude, par M. *J. Langer*, 263 ; — d'aniline (Voy. *Teintures*) ; — soufrés, leur action sur la cellulose, par M. *Louis J. Matos*, 131 ; — Vidal et noir d'aniline, par M. *Vidal*, 84 ; — d'oxydation, par MM. *Ullrich* et *Fussgaenger*, 321.
Noirs immédiats comme gris d'enluminage sur noir d'aniline, par M. *E. Justin Mueller*, 3.
Nouvelles couleurs, 10, 38, 64, 78, 104, 123, 158, 183, 223, 261, 276, 309
Oxyde de chrome (Fixation de l') sur le coton, 16.
Peroxyde d'azote liquide (Le), comme dissolvant, par MM. *P.-F. Frankland* et *R.-C. Farmer*, 83.
Phénocyanines (Coutribution à leur étude) par MM. *Möhlau* et *Klimmer*, 314.
Phénols (Condensation avec des éthers d'acides non saturés), par M. *S. Ruhemann*, 165.
Phénylnaphtacridine (Sur ses dérivés, par MM. *F. Ullmann*, *N.-A. Racovitza* et *M. Rozenband*, 126.
Plomb (Voy. *Chromate*).
Progrès réalisés dans ces dernières années dans l'emploi du noir d'aniline, par M. *Henri Schmid*, 155. — relatifs de l'industrie du goudron de houille en Angleterre et en Allemagne, dans les quinze dernières années, par M. *Arthur G. Green*, 4.
Propriété industrielle. — Loi modifiant celle du 5 juillet 1844, 267. — Arrêté relatif à cette nouvelle loi, 267.
Purpurogalline, par MM. *A.-G. Perkin* et *Steven*, 164.
Quercétagétine, par M. *A.-G. Perkin*, 164.
Réfrigération (Voy. *Mercerisage*).
Reliefs stables sur velours de coton, velours de soie et de peluche, par M. *E. Kayser*, 138.
Réserve bleue pour les couleurs azoïques, surtout le rouge paranitraniline, par M. *J. Langer*, 237, 323. — bleue au prussiate sous rouge de paranitraniline, par M. *Marius Richard*, 71. — sous couleurs vapeur sur laine, par M. *René Koechlin*, 135. — Rapport sur ce travail, par M. *Depierre*, 136. — au sulfate de soude sans rouge paranitraniline, par M. *Tigerstedt*, 000. — Extrait et rapport sur ce travail, par M. *H. Grosheintz*, 136. — sous colorants azoïques, par MM. *C. Schoen*, *Etienne* et *Schweitzer*, 324.
Rhamnazine et rhamnétine (Constitution de la), par MM. *A.-G. Perkin* et *J.-R. Allison*, 164.
Robinine, violaquercétine, myrticolorine et osyritrine, par M. *A.-G. Perkin*, 187.
Rongeant au chromate sur indigo, par M. *E. Clayton*, 132. — au chromate sur indigo, par M. *E. Clayton*, 44. — sur cachou, par M. *Latkiewicy*, 15. — bleu indigo, 15.
Rouge d'indigo (Son influence dans l'industrie du coton), par M. *Merril Maltheros*, 131. Voir aussi *Indigo*.
Rouge para (Voy. *Réserve*).
Rouge turc (Essais faits sur le), par M. *F.-H. de Niederhaeusern*, 261. — ancien procédé, par *F. Driessen*, 252. — Rapport sur ce travail, par M. *F.-H. de Niederhaeusern*, 259.
Rouge vapeur à l'extrait de garance, par M. *Oscar Scheurer*, 154.
Séchoirs et étuves Gandillot à haute température, 308.

Sociétés industrielles (Séances des comités de chimie ; *Mulhouse*), 289, 12, 41, 79, 105, 159, 185, 224 ; *Rouen*, 65, 81, 185, 310.
Soie artificielle (Teinture à l'acide du **2.7.** dioxynaphtalène par M. *Seshk*, 319.
Solidité à la lumière (Voy. *Essais*).
Sonde caustique et chlorure de chaux, fabrication électrolytique à Sault-Sainte-Marie, Ontario, par M. *Rhodin*, 186.
Sulfocyanogène (Contribution à son étude et au corps désigné sous le nom de pseudo-sulfocyanogène et du colorant jaune qu'on obtient à partie des sulfocyanures), par M. *Goldberg*, 121.
Taches spontanées qui se forment sur les tissus de soierie et fusent les étoffes par M. *P. Sisley*, 239, 303. — Lettre de MM. *Pierron* et *Rossignol*, 303.
Tannindigotine, par M. *C. Kurz*, 76.
Teintes fluorescentes, par M. *G. Robrecht*, 45.
Teinture de la soie par les colorants acides, 45. — des cotons en noir d'aniline, par M. *Francis Beltzer*, 25 p., Préface de M. *Sisley*, 59. — (Contribution à l'étude des phénomènes de), par M. *Ed. Justin Mueller*, 67. — De l'article mi-laine, par M. *J. Pohl*, 68. — Des fibres animales par les matières colorantes acides, par M. *P. Sisley*, 89. — Sur coton par formation directe des colorants sur la fibre, par M. *Francis Beltzer*, 178, 212. — (Théorie de Witt), par MM. *Brown* et *Mac Crac*, 67. — (Contribution à sa théorie). Les couleurs basiques sur la laine et la soie, par M. *Knecht*, 120. — (Théories), par M. *G. v. Georgievics*, 157. Réponse de *M. Zacharias*, 157. — (Théorie de la), par M. *Ed. Knecht*, 265. — (Voy. aussi *Chromate, soie artificielle*).
Tétraméthyldiaminobenzhydrol, Sur ses produits de condensation avec quelques amines primaires aromatiques à position para occupée par MM. *Guyot Granderye*, 124.
Tissus de coton (Affaiblissement par différentes opérations courantes dans les fabriques d'indiennes par M. *Albert Scheurer*, 127. — (Action de l'état hygrométrique du coton sur la résistance des tissus au dynamomètre), par M. *Albert Scheurer*, 128.
Titane Les applications des sels de — à la teinture du cuir), par M. *C. Lamb*, 70.
Toile cirée des Afridis, 110.
Trinitrotoluène (Réduction du), par MM. *J. Cohen* et *H. Dakin*, 82.
Triphénylméthane (Nouveau colorant bleu dérivé du), par M. *D. Marin*, 76.
Trusts de l'impression et de la teinture en Angleterre, 110. — normand des blanchisseries et teintureries, 56.
Vernis colorés pour le laiton (Action de la lumière sur les), par M. *Harry Smith*, 48.
Xylylène-diamines et les matières colorantes qui en dérivent, par MM. *Nolting* et *C. Thesmar*, 73.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Abt (Alf.). Chromaline D, 269.
Allison (Voy. Perkin).
Ahrens (Voy. Bibliographie, 56).
Appleyard et **Deakin**, Action de certains composés organiques soufrés sur le coton, 166.
Beltzer (Francis). Études sur le mercerisage des cotons filés, 25. — Etudes sur la teinture des cotons en noir d'aniline, 59, 95, 111. — Études sur la production des teintures sur cotou par formation directe des colorants sur la fibre, 178.
Béranger (Voy. Freundler).
Blondel (Emile). (Étude sur l'indanthrène), 38.
Bourcart (Paul). Remarques sur le mercerisage, 34.
Briggs. (Voy. Perkin).
Brown et **Mac Crac**. La théorie de la teinture de Witt, 67.
Buntrock (Voy. Bibliographie, 56).
Busch (Ad.). Noir au bois, 46.
Caberti (L.). Quelques communications sur l'article couleurs d'aniline teintes et rongées ou réservées, 133.
Clayton (E). Rongeant au chromate, 44. — Rongeant au chromate sur indigo, 132.
Cohen (J.) et **Dakin** (H.). Réduction du trinitrotoluène, 82.
Conrad et **Reinbach**. Sur l'ester de l'acide anilnomalonique, 126.
Dakin. (Voy. Cohen).
Deakin (Voy. Appleyard), 166.
Deplerre (Joseph). Echantillon et marchandise, 72. — Note sur un nouvel appareil à chlorer à la vapeur, 129. — Rapport sur le travail de René Koechlin. — Réserve sous couleurs vapeur sur laine, 136.
Drescher (Voy. Vorlander).
Driessen (Félix). Etude sur le rouge turc, anciens procédés, 252.
Dupont (Voy. Bibliographie), 72.
Favre (Camille). Rapport sur le travail de M. Horace Koechlin, 263.
Fawsitt (C.-A). Fabrication, propriétés et usages de l'eau oxygénée, 130.
Frankl (Fabrication des chapeaux, matières premières et teinture), 43.
Frankland et **Farmes** Peroxyde d'azote comme dissolvant, 83.
Freundler et **Béranger**. Sur quelques propriétés de l'azobenzène et de l'hydrozobenzène, 82.
Friedlander et **Silberstein**. Naphtazine isomère, 317.
Formánek (Voy. Bibliographie, 270, 326).
Fussgaenger. (Voy. Ullrich).
Garcon (Voy. Bibliographie, 205).
Georgievics (C. v.). Théorie de la teinture, 157. — (Voy. aussi Bibliographie, 55).
Goldberg. Contribution à l'étude du sulfocyanogène; du corps désigné sous le nom de pseudo-sulfocyanogène et du colorant jaune qu'on obtient à partir des sulfocyanures, 121.
Goodwin (Voy. Senier).
Granderye (Voy. Guyot).
Green (Arthur-C.). Sur les progrès relatifs de l'industrie du goudron de houille, en Angleterre et en Allemagne, dans les quinze dernières années, 4.
Grether (Voy. Ullmann), 000.
Grosheintz (Henri). Mesure des efforts développés par les tissus de coton pendant certaines phases du mercerisage, 128. — Rapport sur le travail de M. Tigerstedt, 136. — Rapport sur le travail de M. Paul Wilhelm, 137.
Guyot et **Granderye**. Sur les produits de condensation du tétraméthyldiaminobenzhydrol avec quelques amines primaires aromatiques à position para occupée, 124.
Haber (F.). L'impression textile à plat. Nouveau procédé d'impression pour étoffe, 134.
Halliwell (Voy. Mac Lean).
Heinze (Voy. Möhlau).
Hepburn (G. Grant). Recherches sur la production des couleurs azoïques sur la fibre, 47.
Hofmann (G.). Enlevages sur colorants basiques, 43.
Hofmann. Sur le rongeage de colorants basiques, 133.
Kapff (S.). Influence de quelques mordants sur la filabilité de la laine, 132.
Kayser (E. C.). Obtention d'effets de reliefs stables sur velours de coton, velours de soie et de peluche, 138.
Kehrmann. Sur les composés azthionum, 66.
— et **Sauger**. Sur l'azoxone la plus simple, 127.
— et **Wentzel**. Sur les propriétés basiques du carbinol et sur la constitution du triphénylméthyle, 14.
Klimmer. (Voy. Möhlau).
Knecht (E.). Contribution à la théorie de la teinture. Les couleurs basiques sur la laine et la soie, 120. — Théorie de la teinture, 265.
Knepstein (Charles). Nouveau procédé de teinture avec des couleurs d'alizarine et autres colorants à mordants, 274.

Kœchlin (Horace). Fixation de quelques matières colorantes sur laine, 262.
Kœchlin (René). Réserve sous couleurs vapeur sur laine, 135.
Kostanecki (St. v.). et **A. Rozyki**. Sur l'α.-ethyllatéolioe, 14.
Krais (P.). Essais pour augmenter la solidité à la lumière des matières colorantes pour coton, 36.
Kurz. La refrigération est-elle nécessaire dans le mercerisage du coton, 1. — Tannindigotine, 76.
Lamb (C.). Application des sels de titane à la teinture du cuir, 70. — Solidité à la lumière des cuirs avec les couleurs dérivées du goudron, 103.
Langer (J.). Noir au campêche imprimé sur naphtolate de soude, 262. — Réserve bleue pour les couleurs azoïques, surtout le rouge paranitraniline, 237, 323.
Latkiewicz (S). Rougeants sur cachou, 15. — Enlevage blanc coton sur cachou, 46.
Leclerc de Pulligny. Inconvénients de la teinture en chromate de plomb, 306.
Lefèvre (Léon). Observation, sur le mercerisage, 2, 35. — 25e anniversaire de la présidence de M. Albert Scheurer, au Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse, 162. — Remarques sur l'analyse spectrale des matières colorantes, 251, 304. — (Voy. aussi Bibliographie).
Lester. Appareil pour mesurer la résistance des filés, 165. — Nature hygroscopique du coton, 186.
Lévy (R. J.). La loi des brevets en Angleterre, 142.
Mac-Lean, Wilson et **Halliwell**. Eaux résiduelles de la teinture de l'indigo, 186.
Mai. Colorants azoïques à partir de la méthylphénylglycine, 126.
Maillard. Sur l'état polymerisé de l'indigotine ordinaire et la transformation isomérique de l'indigotine en indirubine, 84.
Marin (D.). Sur un nouveau colorant bleu dérivé du triphénylméthane, 76.
Mattheros (Merrit). Sur l'influence du rouge d'indigo dans la teinture de l'indigo, 131. — Action de la soude caustique sur la laine, 189.
Matos (L. J.). Les noirs soufrés et leur action sur la cellulose, 131.
Milius. Blanchiment et apprêt des rideaux en Angleterre, 85.
Möhlau, Heinze et **Zimmermann**. Synthèses de leucauramines arylées, 126.
Möhlau et **Klimmer**. Contribution à l'étude des phénoxyanines, 314.
Morgan (G. T.). Influence des substitutions sur la formation des composés diazoaminés et amino-azoïques, 82. — Influence de la substitution sur les réations des métadiamines aromatiques, 190.
Mueller (Justin). Les noirs immédiats comme gris d'enlumage sur noir d'aniline, 3. — Contribution à l'étude des phénomènes de teinture. — Perfectionnement dans la fabrication de l'article naphtol enluminé, 76. — Sur le mercerisage du coton, 264. — Bleu immédiat rongé en impression, 221.
Muhlhauser (Voy. Ullmann).
Nicolle. Les colorations vitales, 143.
Niederhaeusen (F. H. de). Rapport sur le travail de M. Pokoruy, 259. — Notice sur les essais faits sur le rouge turc, 260.
Nietzki et **Slaboszewicz**. Sur une nouvelle synthèse de la fluorindine, 14.
Nœlting (E.). Rapport sur le travail de M. Vaucher ; les gallocyanines, 63. — Sur les propriétés tinctoriales de la **2-3** dioxyphénazine, 75.
Nœlting C. et G. **Thesmar**. Sur les xylylène-diamines et les matières colorantes qui en dérivent, 73.
Orton (P.). Sur la benzoylation d'acide gras en présence d'ammoniaque formation d'amides, 82.
Perkin (Jun.). Constitution de la brésiline de l'hématoxyline et de l'ac. brésilique, 83.
Perkin (A. G.). La Quercétagétine, 164. — Myricétine, 164. — Robinine, violaquercétine myrticolorine et osyritrine, 187.
Perkin (A. G.) et **Allison**. Constitution de la rhamnazine et de la rhamnétine, 164.
— et **Steven**. La purpurogalline, 164.
— et **Briggs**. Matières colorantes de l'ébène vert, 165.
Pierron et **Rossignol**. Taches, etc., 303.
Piesse (Voy. Bibliographie, 326).
Piequet. Emploi de l'acide formique en impression, 319.
Pohl (J.). La teinture de l'article sur laine, 68.
Pokorny (J.). Nouvelle méthode d'analyse qualitative des matières colorantes artificielles, 247.
Racovitza. (Voy. Ullmann).
Rembach. (Voy. Conrad).
Rhodin (B. E. F.). Fabrication électrolytique de la soude caustique et du chlorure de chaux à Sault-Sainte-Marie (Ontario), 186.
Richard (Marius). Réserve bleue au prussiate pour rouge de paranitraniline, 71.
Rigamonti. (Voy. Correspondance), 270.
Robrecht (G.). Teintes fluorescentes, 45.
Rosenstiehl et **Suais**. Action des sulfures, des sulfites et des hydrosulfites sur les matières colorantes nitrées, 124. — Réduction des matières colorantes azoïques o-nitrées et production de dérivés substitués du phénylspendoazimidobenzol, 124.
Rozenband (Voy. Ullmann).
Rozycki (Voy. IS. Voy. Kostanecki).
Ruhemann. Condensation des phénols avec des éthers d'acides non saturés, 165.
Saager. (Voy. Kehrmann).
Saget. Bleu de benzidine. — Sur quelques réactions de la benzidine, 153.
Sansone (A.). Les couleurs sulfurées dans l'impression des tissus de coton, 175.
— (Voy. Bibliographie, 174).
Senier et **Gnodwin**. Action de l'iodure de méthylène sur quelques amines aromatiques, 165.
Sedlaczek. Développement historique des colorants oxyazoïques, 315.
Seslik. Teinture de la soie artificielle à l'acide du **2.7** dinynaphtalène, 319.
Schell. Hexaoxyamiue carboxylamide. Contribution à la connaissance de l'acide gallamique, 124.
Scheurer (Albert). Affaiblissement des tissus de coton par différentes opérations courantes dans les fabriques d'indienne, 127. — Action de l'état hygrométrique du coton sur la résistance des tissus au dynamomètre, 128. — (Voy. aussi Bibliographie, 205 et Correspondance, 205).
Scheurer (Oscar). Rouge vapeur à l'extrait de garance, 154.
Schoen (C.), **Etienne** et **Schweitzer**. Réserves sous colorants azoïques, 324.
Schmid (Henri). Progrès réalisés dans ces dernières années dans l'emploi du noir d'aniline, 155.
Schmidt (Aug.). Blanchiment par le permanganate de potasse des matières organiques (coton, lin, cellulose, 101.
Schultz (C.). A propos d'une soi-disant couleur de chrome vendue sous le nom de *Tiefstes chromoxyd*, 46.
— Sur nue nouvelle préparation du jaune diamant, 66.
— et **Tichomiroff**. Sur quelques isomères de la base erica, 189.
Silberstein (Voy. Friedlander).
Sisley (P.). Étude sur le bleu carmin, 58.
— Étude sur la teinture des fibres animales par les matières colorantes acides, 89.
— Étude sur les taches spontanées qui se forment sur les tissus de soierie et fusent les étoffes, 239, 304.
Salboszewicz. (Voy. Nietzki, 14.)
Smith (Harry.) Action de la lumière sur les vernis colorés pour le laiton, 48.
— (W.). Sur un nouveau glycéride, 82.
Spence (P.). Mordants de titane, 66.
Stehlin (F.). La teinture du bleu immédiat sur coton, 44.
Steven. (Voy. Perkin.)
Suais. (Voy. Rosemtiehl.)
Sunder. Hypochlorite de soude, 317.
Surbeck (Voy. Bibliographie, 300).
Suvern. Succédané du crin, 43.
Thomas et **Prévost**. Annulation de leur brevet allemand sur le mercerisage du coton, 129.

Thesmar. (Voy. Noelting.)
Tichomiroff (M.). (Voy. Schulz C.).
Tigerstedt. Réserves au sulfite de soude sous rouge de paranitraniline, 126.
Ullmann (F.) et **Marie** (A.). Sur la **3** diméthylamino **1.2** naphtacridine, 66.
— **Racovitzer** et **Rozenband.** Sur les dérivés de la phénylnaphtacridine, 136.
— **Rozenband, Mulhauser** et **Grether.** Sur les **3** alcoylamine **9** phényl **1.2** naphtacridine, 127.
Ullrich et **Fussgaenger.** Nouveau noir d'oxydation inverdissable, 321.
Vaubel. Contribution à l'étude du bleu et du rouge d'indigo, 313.
Vaucher (Charles). Note sur les gallocyamines et leurs dérivés, 61.
Vidal. Le noir Vidal et le noir d'aniline, 84.
Vorländer et **Dresches.** L'indoxyle cristallisé, 265.
Washburn. Action de la soude caustique sur la laine, 85.
Wentzel. (Voy. Kehrmann.)
White (G.-W.). Quelques méthodes modernes pour la production d'enlevages et de réserves sur indigo, 167.
Wilhelm (Paul). Fixation de l'indigo par vaporisage au moyen de soude caustique et de dextrine, 137.
Wilson. (Voy. Mac Lean.)
Zacharias. Théorie de la teinture, 157.
Zimmermann. (Voy. Möhlau.)

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS

dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Alizarine céleste [*By.*], *éch. n° 87*..... 310
Alizarine irisol B [*By.*], *éch. n°s 49 et 50*..... 159
Benzo (Voy. Bleu, Écarlate, Rose).
Bleu au chrome katigène 2R [*By.*]..... 65
— **au soufre L** [*A.*], *éch. n° 88*..... 309
— **benzo solide R** [*By.*], *éch. n° 77*..... 276
— — — **G** [*By.*], *éch. n° 79*. 276
— **chlorazol 6G** [*H.*]..... 41
— **d'alizarine ASR en pâte** [*B.*]..... 105
— **diphène B base** [*A.*]..... 105
— — **R** [*A.*], *éch. n° 37*..... 105
— **éclipse B** [*G.*], *éch. n° 61*.. 223
— — **G** *éch. n° 62*..... 225
— **immédiat direct B** [*C.*], *éch. n°s 55 et 56*..... 183
— **immédiat imprimé et rongé** [*C.*], *éch. n° 84*. 271, 276
— **mélanogène B** [*M.*], *éch. n°s 5 et 6*..... 11
— **mélanogène T pour coton** [*M.*]..... 65
— **méthylène Violet 6B** *éch. n° 94*..... .....
— — **safranine Phosphine brillante 5G** *éch. n° 94*.
— — **nouveau V phosphine brillante 3G**, *éch. n° 84*.....
— — **Violet 6B**, *éch. n° 98*...
— **pour laine brillant B extra** [*By.*], *éch. n° 71*.... 262
— **pour laine SR extra** [*By.*], *éch. n° 72*..... 262
— **pur immédiat** [*C.*], *éch. n°s 1 et 2*..... 10
— **pur zambèze 4B** [*A.*], *éch. n° 29*..... 78
— **solide diamine CG** [*C.*].. 123
— **sulfone à l'acide G** [*By.*], *éch. n° 80*..... 276
— **solide diamine C** [*C.*].... 11
Bordeaux métachrome R pâte [*A.*], *éch. n° 86*..... 309
Brun anthracène au chrome pour laine [*C.*], *éch. n° 73*. 262
— — — **D** [*C.*], *éch. n° 74*... 262
— **éclipse** [*G.*]..... 65
— **katigène V extra** [*By.*], *éch. n° 26*..... 78
— **naphtamine RE** [*K.*], *éch. n°s 31 et 32*... 79
— — **V** [*K.*], *éch. n° 58*.. . . 184
— **pyrol** [*L.*]..... 64
— **thion R** [*K.*], *éch. n° 83*... 276
Diazorubine B [*By.*] *éch. n° 25*. 78
Ecarlate benzo-solide 3B3 [*By.*], *éch. n° 78*..... .. 276
Glaucol G [*L.*]..... 65
Gris autogène [*P.*], *éch. n° 15*. 40
— **d'alizarine à l'acide G** [*M.*], *éch. n°s 44 et 45*..... 124
— **Héliotrope diamine G** [*C.*], *éch. n° 21*..... 64
— — **B** [*C.*], *éch. n°s 22 et 23*. 64
Indanthrène [*B.*]..... ... 224
— **C** [*B.*]..... 276
— **X** [*B.*], *éch. n° 11*.... 38
— **S** [*B*], *éch. n° 12*..... 38
Indigo synthétique [*M.*]..... 79
Indochromogène S [*S.*], *Suppl. éch. n°s 1 à 4*..... 124
Indocyanine B [*A.*], *éch. n° 48*. 159
Jaune pour papier CP [*C.*], *éch. n° 7*..... 12
— — **ARR** [*C.*], *éch. n° 8*..... 12
— **lumière solide G** [*By.*], *éch. n° 3*..... .....
— — — **3G** [*By.*]..... 11
— **solide diamine** [*C.*] *éch. n° 14*..... 40
— **sur mordant 3R** [*B.*].. ... 185
Jaune pyramine B [*B.*]..... 262
Lanafuchsine 6B [*C.*], *éch. n° 13*. 40
Noir autogène [*P.*], *éch. n° 16*. 40
— **bleu katigène 4B** [*By.*].. 65
— **diphényle I** [*M.*], *éch. n° 59*. 184
— **kriogène BN** [*B.*]..... 12
— — **BNA** [*B.*]..... .. . 12
— — **BNC** [*B.*].. 12
— — **GN** [*B.*]..... 12
— **mélanogène G** [*M.*]..... 12
— — **T** [*M.*]..... 12
— **noir pour laine** [*W. M.*], *éch. n° 5*..... 159
Noirs pour cuir TB [*C.*]... .. 105
— — **TG** [*C.*]..... 105
— **pyrol B** [*L.*], *suppl. éch. n°s 1 à 8*..... 64
— **Saint Denis B** [*P.*], *éch. n° 43*..... 105, 123
— **sulfocyanine B** [*By.*], *éch. n° 82*..... 276
— — **BB** [*By.*], *éch. n° 81*.... 276
— **thion BE** [*K.*], *éch. n° 30*.. 79
— **zambèze 2G** [*A.*], *éch. n° 52* 159
— — **V** [*A.*], *éch. n° 60*.. 185
Orangé métachrome R pâte [*A.*]. *éch. n° 85*..... 309
Oxydiaminogènes OB et OT [*C.*], *éch. n°s 15 et 76*..... 262
Paraphosphine G [*C.*]..... 105
— **R** [*C.*]..... 105
Phosphine brillante 3G (Voy. Bleu méthylène).
éch. n°s 35 et 36... 104
Rouge benzo 10B [*By.*].... .. 65
— — **solide L** [*By.*], *éch. n° 69*..... 261
— — — **BL** [*By.*], *éch. n° 70*. 261
Rouge à la chloranisidine PC [*B*]..... 262
— **brillant sulfone 3B** [*S.*], *éch. n° 24*..... 64
— **métanile 3B extra** [*By.*], *éch. n° 57*..... 184
— **solide au chrome B** [*A.*], *éch. n° 46*..... 158
— — — **G** [*A.*], *éch. n° 47*.. 158
— — — **R** [*A.*] 158
Safranine (Voy. Bleu méthylène).
Thiocatéchine I [*P.*], *éch. n°s 17 et 18*..... 64
— **II** [*P.*], *éch. n°s 27 et 28*.... 78
— **III** [*P.*], *éch. n° 20*..... 64
— **J** [*P.*], *éch. n° 19*..... 64
Thional (couleurs) [*S.*], *éch. n°s 63 à 66*..... 224
Vert neptune SG [*B.*]..... 123
— **diamant SS** [*By.*], *éch. n° 41*..... 123
— **solide aux alcalis B** [*By.*], *éch. n° 53*..... 183
— — **G** [*By.*], *éch. n° 54*.... 183
Violet rhoduline brillant B [*By.*], *éch. n°s 67 et 68*..... 224
Rose benzo solide 2BL [*By.*],
— **6B** (Voy. Bleu méthylène).

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS ACCORDÉS

A. — Par numéros.

a. *Brevets anglais.*

E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.		E. P.	
1900		21542	141	1766	86	6815	17	12021	229	16957	291
7680	18	21560	16	2182	17	6878	229	12174	88	17273	293
8230	87	21819	109	2188	110	7194	230	12185	230	17356	291
9505	88	21820	109	2397	138	7250	229	12272	292	17564	293
9722	86	21821	86	2697	142	7398	230	12327	294	17635	290
12020	18	21897	139	2839	139	7541	230	12421	290	17807	293
12061	19	21898	17	2907	229	7632	229	12510	290	18827	138
12066	18	22121	228	2927	230	7726	229	12540	294	18897	293
12454	87	22214	86	3071	230	7919	293	12578	228	18976	86
14174	17	22297	110	3239	139	8165	86	12591	291	19312	293
14283	17	22328	110	3311	139	8545	228	12861	290	19332	292
14351	20	22402	17	3329	228	8636	229	13377	291	19555	230
15191	141	22456	17	3392	109	8800	229	13378	292	19587	229
15413	17	22758	16	3907	230	8923	290	13863	291	19663	294
16677	88	22776	140	4024	139	8924	230	14081	293	19998	294
16876	17	22887	19	4207	228	9556	294	14516	294	20551	291
17202	109	23110	88	4280	168	9613	229	14619	141	21272	294
17354	140	23157	169	4303	109	9694	230	14669	293	23887	230
17508	141	23338	16	4403	228	9774	229	14711	88	24354	293
18079	169	23507	109	4568	139	9847	294	14735	291	25009	292
18622	138	23727	138	4609	229	9999	230	15062	294	25100	138
18701	142	23902	140	4610	228	10007	88	15064	292	26061	229
18756	17	**1901**		5076	230	10024	138	15402	169	26261	230
18826	138	274	86	5167	140	10721	290	15527	86		
19029	228	330	139	5326	230	10728	229	15678	291	**1902**	
19202	138	913	140	5516	230	10886	230	15682	293	569	292
19668	17	939	141	5580	138	11022	138	15706	16	573	290
19670	17	999	139	5654	139	11045	88	15708	293	698	228
20023	17	1081	17	5811	139	11163	293	16173	292	1789	292
20332	140	1140	169	5880	139	11358	229	16409	229	2722	229
20430	140	1159	142	6429	230	11624	293	16417	292	4550	292
20718	139	1285	17	6545	139	11358	291	16420	292	4551	292
20719	139	1357	230	6546	139	11442	86	16421	294	4552	292
20801	109	1787	140	6643	229	11753	291	16592	293	9968	292
21101	141	1285	140	6644	230	11766	291	16811	291	9969	293
21310	17	1358	139	6651	139	11839	291	16875	291	12510	294
21365	139	1644	139	6795	228	11858	88	16901	294	21130	17

b. *Brevets français.*

B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.	
243315 ad.	193	311354	23	312424	53	313137	197	314135	173	315458	191
277110 ad.	204	311429	22	312469	23	313176	195	314266	173	315573	172
286961 ad.	23	311517	22	312496	21	313187	48	314353	205	315575	170
293138 ad.	22	311536	22	312573	22	313306	50	314375	171	315642	204
293138 ad.	296	311542	21	312575	54	313413	51	314409	172	315648	192
301054 ad.	23	311562	22	312576	52	313500	51	314468	170	315658	199
303524 ad.	22	311580	193	312596	23	313533	49	314570	192	315669	192
303524 ad.	192	311643	54	312615	170	313565	51	314629	193	315669 ad.	191
305491 ad.	49	311644	23	312763	22	313565 ad.	173	314652	201	315685	203
305800 ad.	192	311700	20	312763 ad.	49	313586	50	314657	202	315686	205
306619 ad.	295	311700 ad.	20	312771	22	313598	49	314681	173	315695	170
306885 ad.	299	311722	21	312771 ad.	173	313599	49	314699	169	315696	170
307912 ad.	22	311739	21	312790	20	313671	49	314712	199	315723	197
308557 ad.	22	311755	23	312792	21	313675 ad.	295	314763	205	315803	172
308557 ad.	192	311778	20	312797	20	313737	50	314810	203	315804	172
308633 ad.	50	311815	21	312817	21	313748	49	314860	173	315932	172
309503 ad.	202	311838	20	312846	21	313772	51	314863	170	315938	170
309503 ad.	22	311950	23	312857	54	313773	50	314914	191	315940	170
309503 ad.	193	311963	21	312899	49	313872	49	315180	174	315997	200
310713 ad.	192	312290	21	312941	55	313902	50	315230	202	316060	172
310713 ad.	50	312327	20	312947	196	313926	52	315269	170	316061	171
310809 ad.	192	312373	21	313035	51	313947	50	315377	204	316062	171
310926 ad.	191	312388 ad.	173	313052	50	314005	202	315408	204	317110	205
310983	20	312403	21	313119	49	314048	52	315416	170	316152	236
311240	24	312404	22	313124	48	314134	173	315428	171	316193	170

B. F.
316229 201
316243 197
316467 173
316500 172
316512 235
316525 172
316576 191
316587 172
316720 172

B. F.
316721 173
316762 172
316866 172
316915 173
316963 232
316985 201
317007 172
317008 172
317063 191

B. F.
317078 202
317081 190
317082 191
317094 192
317121 190
317122 192
317145 202
317219 191
317255 231

B. F.
317366 234
317507 299
317607 295
317679 300
317722 297
317734 296
317762 298
317804 295
317891 296

B. F.
317926 296
317936 296
318051 300
318071 297
318427 300
318496 295
318553 295
318567 295
318577 295

B. F.
318678 297
318739 296
318741 297
318745 295
318770 295
318806 296

B. — Par noms d'auteurs.

Actien Gesell.
E. P. 18826 00 138
22456 17
330 01 139
1285 17
1285 140
2188 110
5654 139
6651 139
8800 229
11753 291
12591 291
13377 291
13863 291
16173 292
17564 293
18827 138
B. F. 311700 20
311700 add. 20
311963 21
312290 21
312496 21
312792 21
313500 51
313565 51
313565 add. 173
313947 50
314468 170
315669 192
315669 add. 191
318806 296

A. Aesterheld.
E. P. 10007 01 88

American By-Products Co.
E. P. 19587 01 220
B. F. 314629 193

Ashworth et Lindley.
E. P. 939 01 141

Badische.
E. P. 20718 00 139
20719 139
21821 86
22402 17
22887 109
23338 16
23887 230
1159 01 142
1357 230
1358 139
1787 140
2397 138
3239 139
4024 139
4609 229
6545 139
6546 139
6643 229
E. P. 6644 230
7194 230
7632 229
9613 229
9694 230
9774 229
10728 229
10886 230
11358 229
11258 291
11624 293
12021 229
12185 230
12327 294
12861 290
14669 293
15678 291
16420 292
16421 294
16811 291
16901 294
17273 293
17356 291
18897 293
20551 291
24354 293
1789 02 292
B. F. 286961 add. 23
293138 a/d. 22
293138 add. 296
307912 add. 22
308557 add. 22
308557 add. 192
309503 add. 22
309503 add. 193
309503 add. 202
311536 22
311562 22
311722 21
312573 22
312899 49
313533 49
313671 49
313675 add. 295
313772 51
313773 50
313872 49
313902 50
313926 52
314134 173
314135 173
315180 174
315573 172
315932 172
315997 200
316587 172
317063 191
317734 296
B. F. 317926 296
318567 295
318741 297
318919 000
319018 000

Barbouteau.
B. F. 306885 add. 299

Bayer.
E. P. 19670 00 17
21130 17
21560 16
21897 139
21898 17
913 01 140
3311 139
5811 139
6429 230
7398 230
8165 86
8924 230
9999 230
10721 290
11766 291
11839 291
12421 290
15682 293
16417 292
17807 293
21272 294
B. F. 243315 add. 193
305800 add. 192
308033 add. 50
311542 21
311778 20
313124 48
313313 51
315230 202
315416 170
315575 170
317007 172
317008 172
317145 202
318496 295

Behrens J.-G.).
E. P. 3392 01 109

Bemberg (J.-P.), Baurwool-Industrie Gesell.
E. P. 18701 00 142
B. F. 315377 204

Bernheim (B.).
E. P. 7680 00 18

Besson.
E. P. 17202 00 109

Bœhringer et Sohne.
E. P. 18976 01 86
E. P. 25100 138
B. F. 313599 49
314400 172
316193 170
316500 172

Bourcart (Paul).
B. F. 312857 54

Boyeux.
B. F. 314652 204

Brandel (Felix de) et Armand de Baudry d'Asson.
E. P. 8923 01 200

Brandwood (J.).
E. P. 9722 00 86

Breitmayer (L.).
E. P. 10024 01 138

British cyanides Co Ld.
B. F. 318553 295

Bronnert, Freméry et Urban.
E. P. 20801 00 109
4303 01 109

Brugg et Zimmermann.
B. F. 313586 50

Calmette.
E. P. 18622 00 138

Cassella.
E. P. 21310 00 17
2927 01 230
5580 138
7726 229
7919 293
12540 294
14735 291
15064 292

Chem. Fabrik Mannheim et A. Clemm.
E. P. 4610 01 228

Chem. Fabr. Brugg vormals Dr Zimmermann et Cie.
E. P. 16876 00 17

Claes.
B. F. 318745 295

Clayton-Anilin.
B. F. 314048 52

Chuit, Naef et Cie.
B. F. 312790 20

Cie Française des Chemins de fer.
B. F. 312404 22

Cie Parisienne.
B. F. 305491 49
311815 21
B. F. 312469 23
313035 51
313598 49
313748 49
314681 173
314860 173
315269 170
315940 170
316467 173
316915 173
317081 190
317082 191
317121 190
317122 192
317734 296
318803 295
318770 295

Corentry (W.).
E. P. 20332 00 140

Crompton et Herrochs
B. F. 313176 195

Dalglish (J.) Dalglish (H. C.).
E. P. 12061 00 19

Danilewsky, Tourchaninoff et Timonoff.
E. P. 5516 01 230

Daurergne.
B. F. 277110 ad. 204

Dejey.
B. F. 301054 ad. 23

Delapierre et Langot.
B. F. 316525 172

Depanghere et Pontini.
E. P. 20023 00 17

Desurmont Felix.
B. F. 311755 23

Deutsche Gold Silber Heideaustalt.
E. P. 3329 01 228

Deutsche Gold et Silber Scheide-Austalt Vormals Rossler.
E. P. 21819 00 109
21820 00 109

Diederichs (Charles).
B. F. 315685 203

Dittmar.
B. F. 315658 199

Dolder (Jules).
E. P. 2697 01 142
B. F. 312947 196

Dreher (Carl).
E. P. 9556 01 294

Durand et Huguenin.
E. P. 4550 02 292
4551 292
4552 292
B. F. 318739 296
Duryéa.
E. P. 11442 01 86
Epstein et Rosenthal.
B. F. 311429 22
Englische Wallenwaaen Manufaktur.
B. F. 316229 201
Ech. et Beeher.
B. F. 314712 199
Fabrique bâloise de produits chimiques.
B. F. 313187 48
317891 296
Fabriques de Thann et Mulhouse.
B. F. 312797 20
France (G.).
E. P. 18079 00 169
Franquet.
B. F. 312817 21
312846 21
317607 295
Gagedois.
E. P. 23110 00 88
Geigy.
E. P. 1644 01 139
6878 229
12578 228
B. F. 310809 add. 192
Graig et Paterson.
E. P. 22121 00 228
Groppler.
B. F. 312327 20
Haen (E. de).
E. P. 8545 01 228
Hall (W.-A.).
E. P. 6815 01 17
Halmers.
E. P. 6795 01 228
Hamer (J.-C.).
E. P. 4280 01 168
Hatmaker.
B. F. 315803 172
315804 172
Hasslacker (F.).
E. P. 8230 00 87
Heinemann.
B. F. 314375 171
314863 170
Hemmer (L.-Ph.).
B. F. 315408 204
Hochstetter (von).
B. F. 318710 295
Hooley.
B. F. 317078 202
Illingworth, Mazey et Taylor.
B. F. 318071 297
Jacob.
B. F. 314810 203
Jacquemin.
B. F. 315686 205
Jakson (C.-L.).
14174 00 17
Jegler.
B. F. 318427 300
Jocham.
B. F. 316985 201
Just.
E. P. 4207 01 228
Kalle.
E. P. 16592 01 293
19332 292
B. F. 311517 22
311838 20
313737 50
314570 192
315458 191
315648 192
Kahn (P.).
B. F. 316963 232
Kerohaw (J.).
E. P. 17354 00 140
Kehrmann.
E. P. 23902 00 140
Kessler.
B. F. 315938 170
Keukeleare (G. de).
E. P. 22776 00 140
Kleinnewefers Söhne.
B. F. 312575 54
312576 52
314005 202
Knecht et Peter Spence and Sons Led.
E. P. 9847 01 294
Knolt et C°.
E. P. 22328 00 110
König (E.).
E. P. 1081 01 17
Laddlert et C° and Adolf Driedger.
E. P. 17635 01 290
Laval (C.).
E. P. 12454 00 87
Leclercq.
B. F. 317679 300
Leonhardt.
E. P. 2907 01 229
Lepetit, Dolfus et Ganser.
E. P. 14516 01 294
Levinstein et Mensching.
E. P. 18756 00 17
Levinstein.
B. F. 316576 191
Malard (Georges).
B. F. 317255 231
Mallinson (G.).
E. P. 12020 00 18
Maynier et Brangier.
B. F. 317804 295
Manufacture Lyonnaise.
B. F. 303524 add. 22
303524 add. 192
311644 23
312373 21
312388 add. 173
312403 21
312771 22
B. F. 312771 add. 173
313119 49
313306 50
314266 173
316243 197
316720 172
316721 173
316762 172
316866 172
317219 191
317936 296
318577 295
Markus (H.).
E. P. 20430 00 140
Martin (Charles).
B. F. 311580 193
Masseron, Pivert et Choplet, Mueller et Caquelin.
E. P. 14619 01 141
Massé et Soc. Française de Ramie (C.).
E. P. 11858 01 88
Meister.
E. P. 19668 00 17
22391 16
22758 16
23507 109
1140 01 169
4568 139
5167 140
5880 139
7250 229
7541 230
8636 229
12272 292
12510 290
13378 292
14081 293
15062 294
16409 229
16875 291
15957 291
19663 291
19998 291
25009 292
26061 229
Meyenberg (A.), R. Lévy et Clayton (J.).
E. P. 11163 01 293
Meyenberg et Clayton Aniline C°.
E. P. 15413 00 17
Mills.
B. F. 314657 202
Molt et Dickhuth.
E. P. 5326 01 230
Moure (C.).
E. P. 23727 00 138
B. F. 306619 add. 295
Muller (J.).
E. P. 2182 01 17
B. F. 315642 204
Micock (W.).
E. P. 21101 00 141
Nikoroff.
B. F. 315428 171
Newmann.
E. P. 12174 01 88
Obermaier (J.-O.).
E. P. 15191 00 141
Oehler
E. P. 22297 00 110
Ostwald (W.).
E. P. 698 02 228
Paye.
B. F. 318885 000
Playne, (A.-W.), Macdonald (L.-W.).
E. P. 19312 01 293
B. F. 317722 297
318878 297
Pawley (T.-C.).
E. P. 26261 01 230
Péreire et Guignard.
B. F. 316060 172
316061 171
316062 171
Peltzer et fils.
B. F. 317366 234
Pertsch.
E. P. 19202 00 138
Peyerabendt (G.).
E. P. 15402 01 169
Pfister (J.).
E. P. 11045 01 88
Preston (E.).
E. P. 21542 00 141
Rahtjen.
E. P. 11022 01 138
B. F. 310926 add. 191
Reichmann et Lagerrist.
E. P. 14283 00 16
Rochel et Girandeau.
B. F. 314353 205
Roesch et Cie (C.).
B. F. 312424 53
317762 298
Rolland (J.).
E. P. 17508 00 141
Rolland (Emmanuel).
B. F. 316512 235
Römer (A.).
E. P. 19555 01 230
Rosoiter, Crowther et Albright.
E. P. 4403 01 228
Ross et Schneider (J.).
E. P. 9505 00 88
Rossler.
B. F. 312763 22
312763 add. 49
Roussel.
B. F. 316110 205
Schering (E.).
E. P. 274 01 86
Schirp (Paul).
E. P. 12510 02 294
B. F. 313137 197
Schneider (C.).
E. P. 19029 00 228
Senderens.
B. F. 312615 170
Société Alsacienne.
B. F. 318051 300
Soc. an. Prod. Chim. de Drooyenbosch.
E. P. 5076 01 230
Soc. pour l'industrie chimique à Bâle.
E. P. 9968 02 272
9969 293
B. F. 311950 23
312596 23
Soc. Saint-Denis.
E. P. 999 01 139
2839 139
Soc. Ampère électrochemical Company.
B. F. 318812 000
Soc. Us. du Rhône.
E. P. 21365 00 139
22214 86
B. F. 311739 21
Staib.
B. F. 311763 205
Steven Lin.
B. F. 312941 55
Summerseales.
E. P. 16677 00 88
Tattersall (J.).
E. P. 14711 01 88
Taylor (E.-M.).
E. P. 3071 01 230
Thilmany.
B. F. 311354 23
Topham (C.-F.).
E. P. 23157 00 169
Ullmann (F.).
E. P. 1766 01 86
Usines chim. de Bâle.
E. P. 15527 01 86
2722 02 229
Vereinnite Kunstseide (fabriken A.-G.).
B. F. 317094 193
Vidal.
E. P. 569 02 292
573 290
B. F. 315695 170
315696 170
Vigue.
310983 20
Wagstoff.
E. P. 3907 01 230
Wedeking et C°.
B. F. 314914 191
Weidmann (Auguste) et Keller (Edouard).
B. F. 311240 24
Weiler-ter-Meer.
E. P. 15706 01 16
15708 293
B. F. 310713 192
310713 ad. 50
313052 50
314699 169
315723 197
Weiss.
B. F. 317607 299
Whitley (A.-A.).
E. P. 14351 00 20
Wolff (Carl.).
B. F. 311643 54
Worth (T.-G.).
E. P. 12066 00 18
Wrightons (W.-P.).
B. F. 316152 236

C. — Par ordre de matières.

Acétone. Fabrication de l'ACÉTONE au moyen de matières sucrées [*Péreire et Guignard*], B. F. 316060, 172. — Perfectionnements apportés à la distillation des bois en vue de la fabrication d'ACÉTONE sans production d'acide acétique et de l'utilisation des gaz produits à des réductions [*Péreire et Guignard*], B. F. 316061, 171.

Acétique. Fabrication d'acide ACÉTIQUE et d'autres acides du groupe des acides sébaciques [*Von Hochstetter*], B. F. 318710, 295. — Fabrication de chlorure d'ACÉTYLE et des anhydrides des acides gras en particulier de l'anhydride ACÉTIQUE [*Kessler*], B. F. 315938, 170. — Fabrication d'ac. ACÉTIQUE chimiquement pur [*J. G. Behreus*], E. P. 339201, 109.

Acéto-nitrile. Fabrication du phénylamino-ACÉTONITRILE de ses homologues et de ses produits de substitution [C^ie *Parisienne*], B. F. 314860, 173; [*Meister*], E. P. 19998 01, 291. — Fabrication du phényl-amino-ACÉTO-NITRILE et de ses homologues [C^ie *Parisienne*], B. F. 315269, 170.

Acridine. Préparation de nouveaux colorants appartenant à la série de l'ACRIDINE [*Act. Gesell*]. E. P. 665101, 139. — Fabrication de nouvelles combinaisons d'ACRIDINIUM [C^ie *Parisienne*], B. F. 316467, 173. Fabrication de matières colorantes jaunes à jaune-orangé de la série de l'ACRIDINE [*Meister*], E. P. 25009 01, 292. — Fabrication de matières colorantes jaunes à jaune-orangé de la série de l'ACRIDINE [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 316721, 173. — Production de nouveaux colorants de la série des ACRIDINES [*Manuf. Lyonnaise*]. B. F. 314266, 173. — Colorants nouveaux de la série des ACRIDINES [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 312771 add., 173. — Production de colorants nouveaux de la série des ACRIDINES [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 312771, 22; E. P. 15064 01, 292. — Préparation de nouvelles matières colorantes basiques [*Bayer*], E. P. 16417 01, 292.

Affinité (Voy. FIBRES).

Aldéhydes. Fabrication de FORMALDÉHYDE solide [*Gropler*], B. F. 312327, 20. — Préparation de *m.*-toluyde ALDÉHYDE *o.*-sulfonée [*Soc. Us. Rhône*], B. F. 311739, 21; E. P. 24365 00, 139. — Perfectionn. à l'oxydation des hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés au moyen d'oxyde de Ni ou de Co [*Badische*], E. P. 2288 /30, 109.

Amidon. Préparation d'AMIDON donnant un empois liquide [*Duryea*], E. P. 11412 01, 86.

Aminohydroxylés Nouvelle méthode d'oxydation d'AMINES AROMATIQUES en vue d'obtenir des dérivés AMINOHYDROXYLÉS [*Vidal*]. E. P. 573 02, 290.

Anhydride (Voy. aussi, ACÉTIQUE et SULFURIQUE). Production des ANHYDRIDES des acides organiques [*Bayer*], E. P. 21560 00, 16.

Aniline. Procédé de fabrication de l'ANILINE des toluidines et autres alcalis analogues [*Senderens*], B. F. 312615, 170.

Anthracène. Colorants ANTHRACÉNIQUES acides variant du bleu au vert [*Badische*], B. F. 307912, ad. 22; E. P. 20718 00, 139. — Colorant bleu de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 309503, ad. 22; E. P. 20719 00, 139. — Production d'un colorant bleu de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 309503, ad. 193; E. P. 3039 01, 139. — Production de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*]. B. F. 313124, 48; E. P. 8924 01, 230. — Nouvelles matières colorantes bleues [C^ie *Parisienne*], B. F. 317734, 296; E. P. 7541 01, 230. — Colorants de l'ANTHRACÈNE allant du bleu au vert [*Badische*], E. P. 7194 01, 250. — Préparation de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE solubles dans l'eau [*Badische*], E. P. 1358 01, 139. — Production de mat. col. dérivées de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*], E. P. 21817 00, 139. — Colorant bleu de la série de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], E. P. 17185 01, 230. — Production de nouveaux dérivés contenant de l'azote de la série de l'ANTHRACENE [*Bayer*]. E. P. 7398 01, 230. — Production de colorants de la serie de l'ANTHRACÈNE [*Badische*], E. P. 1357 01, 230. — Préparation de colorants sulfonés de la série de l'ANTHRACÈNE et de leurs matières premières [*Badische*], E. P. 10886 01, 230. — Production de dérivés de la série ANTHRACÉNIQUE [*Bayer*], E. P. 9999 01, 230. — Production d'un colorant bleu et d'un colorant jaune de la série de l'ANTHRACÈNE et leur emploi en teinture [*Badische*], E. P. 2435 01, 293. — Production de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*]. E. P. 15682 01, 293. — Préparation de matières colorantes de la série de l'ANTHRACÈNE [*Meister*], E. P. 7541 01, 293.

Anthrapurpurine. Préparation du diacétate d'ANTHRAPURPURINE [*Knolll et C^ie*], E. P. 22378 00, 110.

Anthraquinone. Préparation des nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE contenant de l'azote [*Bayer*], E. P. 31516, 170. — Production des nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*]. B. F. 315575, 170. — Nouvelles matières colorantes dérivées de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 243315, ad. 193; E. P. 5811 01, 139. — Production de nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*F. Bayer*], B. F. 318496, 295. — Préparation d'ac. sulfonique de tétraalphylamido-ANTHRAQUINONE [*Bayer*], E. P. 3311 01, 139. — Principes colorants et colorants sulfonés au moyen d'oxyméthyl-ANTHRAQUINONE halogénée [*Badische*], E. P. 9694 01, 230. — Procédé de purification de l'ANTHRAQUINONE [*Laddiler* et C^e *Ld and Adolf Driedger*], E. P. 17635 01, 290. — Principes colorants et colorants sulfonés dérivés de la méthyl-ANTHRAQUINONE halogénée [*Badische*], E. P. 9694 01, 293.

Anthranilique. Fabrication de l'acide formyluméthyl-ANTHRANILIQUE [C^ie *Parisienne*], B. F. 317122, 192. — Fabrication de l'acide ANTHRANILIQUE [C^ie *Parisienne*], B. F. 318050, 295.

Alcool. Fabrication d'ALCOOL dénaturé propre à remplacer le pétrole dans tous ses usages par deux fermentations successives et différentes [*Pereire et Guignard*], B. F. 316062, 171.

Apprêts (Voy. aussi TEINTURE). Perfection aux appareils à cuire les produits liquides, tels que les colles pour APPRÊT [*Charles Diederichs*], B. F. 315685, 203. — Nouvel APPRÊT pour étoffes destinées à la fabrication des fleurs et des feuillages [*Rochet et Girandeau*], B. F. 314353, 205. — Machines pour ÉTENDRE et finir les tissus textiles [*A.-A. Whitley*], E. P. 14301 00, 20.

Auramines. Fabrication d'AURAMINES alcoylées [C^ie *Par.*], B. F. 316915, 173.

Azoïques (Voy. aussi LAQUES). Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de la **1.4.** naphtylène-diamine **7**-sulfo [*Manuf. Lyon*], B. F. 312373, 21. — Production de colorants MONO-AZOÏQUES teignant la laine par addition de sels de cuivre en nuances bleues [*Act. Gesell.*], B. F. 312792, 21. — Production de matières colorantes directes pour le coton [*Act. Gesell.*], B. F. 312290, 21. — Production de colorants MONO-AZOÏQUES sur mordant [*Act. Gesell.*]. B. F. 312496, 21. — Production d'un colorant bleu pour coton [*Manuf. Lyon*], B. F. 312503, 21. — Production de colorants DIAZOÏQUES sur mordant [*Act. Gesell.*], B. F. 311963. 21. — Production de **1**-chloro **3**-amino-**4** phénol **5**-sulfo et des colorants AZOÏQUES qui en dérivent [*Badische*], B. F. 311722, 21. — Production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES [*Bayer*], B. F. 311547, 21. — Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune orangé et rouge [C^ie *Parisienne*], B. F. 305491, ad. 49. — Fabrication d'une matière colorante DISAZOÏQUE pour laine [C^ie *Parisienne*], B. F. 313748, 49. — Colorants AZOÏQUES susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*], B. F. 313671, 49. — Fabrication de matières colorantes MONOAZOÏQUES, orangé à rouge, appropriées à la préparation des laques [C^ie *Parisienne*], B. F. 313598, 49. — Production d'un colorant [*Badische*], B. F. 313533, 49. — Colorant DIAZOÏQUE, susceptible d'être chromé par la fibre [*Badische*], B. F. 312899. 49. — Procédé pour la fabrication de colorants bleus pour laine [*Manuf. Lyon*], B. F. 313119, 49. — Production de colorants bleus pour laine [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 316720, 172. — Production de colorants bleus solides, pour coton [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 316762, 172. —

Production de colorants pour laine solides variant du vert au noir vert [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 316866, 172. — Colorants AZOÏQUES [*Badische*], B. F. 315932, 172. — Colorant bleu pour coton à l'aide de l'acétyle **1.4** naphtylène diamine et sulfonique [*Manuf. Lyonnaise*]. B. F. 319388 ad. 173. — *p.*-chlor-o.-amino-salicylique et colorant DIAZOÏQUE qui en dérivent [*Badische*], B. F[t] 314134, 173. — Colorant insoluble au moyen du 4-chlor 2-anisidine et de β-naphtol [*Badische*], B. F. 314135 173. — Production de colorants rouges [*Badische*] B. F. 318567, 295. — Production de colorants AZOÏQUES susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Badische*], B. F. 316375 ad. 295. — Colorants AZOÏQUES et produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Act. Gesellschaft*], B. F. 318806, 296. — Production de colorants bleus pour la laine, solides à la lumière dérivant de l'amino nitrosalicylique [*Bayer*], E. P. 21130 00, 17. — Préparation de nouveaux acides sulfoniques et mat. col. dérivées [*Oehler*], E. P. 22297 00, 110. — Production de mat. col. AZOÏQUES directes pour le coton [*Act. Gesell.*], E. P. 2188 01, 110. — Fabrication d'ac. aminobenzoïques substitués d'ac. anthranilique et de mat. col. AZOÏQUES [*Pertsch*], E. P. 19202 00, 138. — Colorants DISAZOÏQUES symétriques et asymétriques dérivés de l'o-o.-diaminophénol *p.*-sulfo [*Badische*], E. P. 23971 01, 138. — Préparation de mat. col. pour le coton [*Badische*], E. P. 4609 01, 229. — Colorants rouges tirant sur mordants [*Badische*], E. P. 6643 01, 229. — Production de **1**-chloro **3**-amino-**4**-phénol-**5**-sulfo et produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 12021 01, 229. — Fabrication de matières colorantes MONOAZOÏQUES orangées à rouge, appropriées à la préparation des laques [*Meister*], E. P. 16709 01, 229. — Production de colorants MONOAZOÏQUES teignant la laine par l'addition de sels de cuivre en nuances bleues [*Act. Gesell.*], E. P. 8800 01, 229. — Fabrication de nouveaux composants AZOÏQUES et des mat. col. azoïques [*Meister*], E. P. 7250 01, 229. — Production de mat. color. AZOÏQUES [*Badische*], E. P. 7639 01, 229. — Production d'un colorant DIAZOÏQUE pour mordant [*Act. Gesell.*], E. P. 12591 01, 291. — Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de **1.4**. naphtylènediamine **6** ou **7** sulfo [*Cassella*], E. P. 14735 01, 291. — Fabrication de matières colorantes directes pour le coton [*Act. Gesell.*], E. P. 13377 01, 291. — Production de colorants MONOAZOÏQUES pour mordants [*Act. Gesell.*], E. P. 13863 01, 291. — Production de nouvelles matières colorantes [*Bayer*], E. P. 11839 01, 291. — Acide *p.*-chloro-*o.*-aminophenolsulfonique et colorants AZOÏQUES dérivés [*Act. Gesell.*] E. P. 11753 01, 291. — Fabrication d'une matière colorante DIAZOÏQUE pour laine [*Meister*]. B. P. 16957 01, 291. — Colorants AZOÏQUES susceptibles d'être chromés sur la fibre et matière première employée [*Badische*], E. P. 16811 01, 291. — Acide *p.*-chloro-*o.*-aminosalicylique et colorants AZOÏQUES qui en dérivent [*Badische*], E. P. 17356 01, 291. — Production de nouveaux colorants DIAZOÏQUES et produits intermédiaires [*Bayer*], E. P. 11766 01, 291. — Fabrication de l'acide diamino-parahydroxybenzylsulfo et de matières colorantes dérivées [*Badische*], E. P. 13678 01, 291. — Fabrication de matières colorantes MONOAZOÏQUES et produits intermédiaires [*Badische*], E. P. 20551 01, 291.

Benzol. Procédé et appareils perfectionnés servant à la fabrication des BENZOLS et de leurs homologues [*Nikoroff*], B. F. 315498, 171.

Biphényle. Production de dérivés BIPHÉNYLIQUES [*F. Ullmann*], E. P. 17660 01, 86.

Blanchiment. Appareil propre à BLANCHIR, teindre, laver, etc., les fibres textiles, fils et tissus de tous genres avec une liqueur tinctoriale en circulation [*Bæsch et Cie*], B. F. 319424, 53. — Appareil à teindre, BLANCHIR, etc. les matières fibreuses non bobinées [*Carl Wolff*], B. F. 311643, 54. — Perfectionnements dans le BLANCHIMENT électrolytique du coton et d'autres matières et dans les appareils y relatifs [*Charles Martin*], B. F. 311580, 193. — Produit pour BLANCHIR ou désodorer [*Depangher et Pontini*], E. P. 20023 00, 17. — Perfectionn. aux kiers pour le BLANCHIMENT et autres traitements des matières textiles [*C.-L. Jackson*], E. P. 14174 00, 17. — Perfectionn. apportés dans le BLANCHIMENT des matières textiles végétales [*Gagedois*], E. P. 23110 00, 88. — Composé pour le BLANCHIMENT [*E.-M. Taylor*], E. P. 3071 01, 230. — Perfectionn. aux procédés de lavage et de BLANCHIMENT [*Moll et Dickhuth*], E. P. 5326 01, 230.

Bois. Procédé pour conserver les BOIS et les rendre incombustibles [*G. Peyerabendt*]. E. P. 15403 01, 169. — Procédé pour la teinture ou la conservation des BOIS [*J. Pfister*], E. P. 11045 01, 88.

Bronzage [Voy. MÉTALLISATION].

Calandrage. Dispositif servant à faire passer les coutures des pièces pendant le CALANDRAGE [*J.-P. Bemberg, Baumwool, In lustrie Gesell*] B. F. 315377, 204.

Calandre pour produire des gravures multiples sur les étoffes [*Kleinewefers Sohne*], B. F. 312575, 54.

Calcium. Phosphate de CALCIUM et procédé de fabrication [*Hatmaker*], B. F. 315804, 172. — Phosphate de CALCIUM et procédé de fabrication [*Hatmaker*], B. F. 315803, 172.

Caséine. Préparations de CASÉINE pour l'apprêt [*W.-A. Hall*], E. P. 6815 01, 17. — Préparation de solutions de CASÉINE [*Just*], E. P. 4207 01, 228.

Celluloïd nouveau. [*Franquel*], B. F. 319817, 21. — Procédé pour la préparation de compositions similaires au CELLULOÏD et de films photographiques [*Bayer et Cie*], B. F. 317008, 172. — Utilisation de l'essence de térébenthine, transformée en un corps solide, capable de remplacer le CAMPHRE dans ses diverses applications industrielles et notamment dans les fabrications de CELLULOÏD [*Magnier et Brangier*], B. F. 317804, 295.

Cellulose (Voy. aussi SOIE ARTIFICIELLE). — Préparation de nouveaux dérivés de la CELLULOSE [*Bayer*]. B. F. 317007, 172.

Chloro-amino-phényl. Acide *p*-CHLORO-*o*-AMINO-PHÉNYLSULFONIQUE [*Actien Gesellschaft*]. B. F. 311700, ad. du 22 juin, 20.

Chloroforme. Préparation et rectification continues du chloral et sa conversion en CHLOROFORME [*Besson*], E. P. 17202 00, 109.

Chrome. Procédé pour l'oxydation électrolytique de solutions de SELS DE CHROME [*C. Schneider*], E. P. 19029 00, 228.

Colorants (Voy. AZOÏQUES; METHANE; SOUFRÉS).

Corne (Voy. NITROCELLULOSE).

Coton (Voy. BLANCHIMENT, GRAINES, MERCERISAGE, TEINTURE).

Crésol. Fabrication d'éther composé de para-CRÉSOL et d'acide oxalique et séparation du para-CRÉSOL et du méta-CRÉSOL [*Rud. Rutgers chemische Fabrick für Theerproduct*], B. F. 315313, 295.

Cyanamide. Production de CYANAMIDE et de ses composés [*Deutsche Gold et Silber Scheide-Austalt vormals Rossler*], E. P. 21819 01, 109.

Cyano-méthyl-aniline. Production de ω-CYANO-MÉTHYLANILINE et de dérivés [*Badische*], B. F. 313872, 49.

Cyanures. Procédé de traitement du gaz de houille pour la fabrication des SULFOCYANURES [*The British cyanides Co Ld*], B. F. 318553, 295. — Production de CYANURES alcalins [*Deutsche Gold et Silber Scheide-Austalt vormals Rossler*], E. P. 21820 00, 109. — Fabrication des CYANURES alcalins [*Deutsche Gold Silber Heideanstalt*], E. P. 3329 01, 228. — Préparation des CYANURES alcalins [*Craig et Paterson*], E. P. 22121 00, 228. — Fabrication des CYANURES [*Rosoiter, Crouther et Albright*], E. P. 4403 01, 228.

Ecaille (Voy. NITRO-CELLULOSE).

Ellagique. Extraction de l'acide ELLAGIQUE des matières premières tannifères qui en contiennent [*Keinemann*], B. F. 314375, 171.

Eneres. Produit pour la fabrication de couleurs et des encres [*Félix de Brandel et Armand de Baudry d'Asson*], E. P. 8923 01, 290.

Enlevages (Voy. aussi TEINTURES, COLORANTS SOUFRÉS). Méthode d'ENLEVAGE des tissus textiles teints [*Knecht et Peter Spence and sons Ld*]. E. P. 9847 01, 294.

Fibres animales. Procédé servant à diminuer l'affinité des FIBRES ANIMALES pour la couleur [*Badische*], B. F. 318711, 297.

Flavo-purpurine. Fabrication de FLAVO-PURPURINE pure seule ou mélangée avec de l'isopurpurine et de l'alizarine avec obtention simultanée d'acide authraflavique pur ou de son mélange avec de l'acide isoanthraflavique et du mono-oxyanthraquinone [*Wedeking et Cie*], B. F. 314914, 191.

Foulage. FOULEUSE à rouleaux [*L. Ph. Hemmer*], B. F. 315408, 204.

Gallique. Fabrication de l'acide GALLIQUE [*Henemann*], B. F. 314863, 170.

Gallocyanines. Production de nouvelles matières colorantes [*Durand Huguenin*], B. F. 318739, 296. — Fabrication de nouveaux leucodérivés de GALLOCYANINES [*Durand Huguenin*], E. P. 455202, 292. — Fabrication de NOUVELLES LEUCOGALLOCYANINES [*Durand Huguenin*], E. P. 455102, 292. — Fabrication de nouveaux dérivés des GALLOCYANINES [*Durand Huguenin*], E. P. 455002, 292,

Gants. Teinture des GANTS avec des solutions de couleurs d'aniline dans le benzène [*J. Muller*], E. P. 218901, 17.

Gaufrage Procédé et dispositif pour produire des effets de GAUFRÉ et autres sur les deux côtés d'une étoffe [*Kleinewefers Sohn.*], B. F. 312576, 52. — Perfection. aux calandres à gaufrer [*Joh Kleinewefers et Sohne*], B. F. 314005, 202.

Gélatose. Composés thérapeutiques neutres et solubles d'argent et de GÉLATOSE [*Meister*], E. P. 235070, 169.

Glucose. Procédé de fabrication de GLUCOSE [*Calmette*], E. P. 1862200, 138.

Graines de coton. Procédé pour extraire une matière colorante des gousses ou cosses de cotonnier et nouveau produit obtenu par ce procédé [*American products Company*], B. F. 314629, 193; E. P. 1958701, 229.

Gravure. Procédé de GRAVURE pour rouleau servant à l'impression de tissus et papiers peints, au gaufrage, l'imprimerie, etc. [*Dejey*], B. F. 310154 ad. 23.

Heptène. Acides obtenus de l'HEPTÈNE, de l'octine et de leurs dérivés [*Moureu*], B. F. 306819 ad., 295; E. P. 23732,00, 138.

Hydrosulfite. Préparation d'un HYDROSULFITE de zinc peu soluble et stable [*Meister*], E. P. 12510 01, 290. —

Hyposulfite. Production d'acides ICHTYOLSULFONIQUES [*Helmers*], E. P. 679501, 228.

Imperméabilisation. Procédé permettant de rendre IMPERMÉABLES les matières textiles et de les colorer par incorporation de sels organiques précipités dans leur texture [*Leclercq*], B. F. 317679, 300. — Procédé pour IMPERMÉABILISER les tissus [*Newman*], E. P. 1917401, 88.

Impression (VOY. ENLEVAGE; INDIGO; COLORANTS SOUFRÉS).

Impressions (Procédés). IMPRESSION sur fibres végétales des colorants contenus dans le B. F. 309503 et add. [*Badische*], B. F. 313772, 51. — Procédé d'ENLEVAGES blancs et colorés sur la fibre teinte en rouge de paranitraniline ou d'autres colorants analogues [*Clayton-Anilin*], B. F. 314048, 52. — Obtention de dessins mats ou brillants sur tous tissus textiles ou metalliques [*Boyeux*], B. F. 314682, 201. — Procédé d'IMPRESSION à l'aide de colorants soufrés [*Bayer*], B. F. 315330, 202. — Matières textiles IMPRIMÉS avec véhicules parfaitement résistants de pigments dans la couche d'impression [*Englische Wallenwaaren Manufaktur*], B. F. 316029, 201. — Procédé pour faire sur étoffe des carreaux ou autres dessins par IMPRESSION [*Mills*], B. F. 314657, 202. — Procédé de DÉCORATION des tissus basé sur un épaillage chimique partiel par IMPRESSION [*Rousset*], B. F. 316110, 205. — Procédé de DÉCORATION des étoffes [*Jacquemin*], B. F. 315686, 205. — IMPRESSION xylographique, par machine spéciale, des couleurs en dégradé sur papiers et tissus [*Parbouteau*], B. F. 306885 ad. 290. — IMPRESSION sur fibres végétales des colorants contenus dans notre brevet 309503 de mars 1901 et de son addition du 10 juillet 1901 [*Badische*], B. F. . .

Impression (Machines). Perfectionnements apportés à la préparation et à l'emploi de couleurs pour l'IMPRESSION chimique de tissus et d'autres matières textiles [*Jocham*], B. F. 316985, 204. — Machine rotative perfectionnée pour l'IMPRESSION en couleur [*W.-P. Wrightson*], B. F. 316152, 236. — Appareil d'introduction et de guidage des tissus dans les machines à IMPRIMER [*Société Alsacienne*], B. F. 318051, 300. — Impression sur fibres végétales des colorants dérivés de la β-amino-ANTHRAQUINONE [*Badische*], E. P. 1690101, 294.

Indigo. Extraction de l'INDIGO, Louchocarpas au Dahomey [*Cie Fr. des Chemins de fer*], B. F. 312404, 22. — Procédé pour la fabrication d'un produit de réduction de l'INDIGO [*Cie Parisienne*], B. F. 312469, 23. — Procédé pour purifier l'INDIGO brut [*Cie Parisienne*], B. F. 314681, 173. — Production de colorants INDIGOTIQUES halogénés [*Badische*], B. F. 315180, 174. — Préparation d'INDIGO monobromé et dibromé et d'indigo monochloré et dichloré [*Rahtjen*], B. F. 310936, add., 191. — Production d'INDIGO sec en morceaux (Lumps) [*Badische*], B. F. 317926, 296. — Production des RÉSERVES sous indigo avec blanchiment du fond réservé [*Badische*, B. F. 313926, 52. — Application d'hydrosulfites à la production de réserves blanches ou colorées sur soie, misoie et coton [*Badische*], B. F. 315997, 200. — Production des réserves sous INDIGO avec blanchiment du fond réservé [*Badische*], E. P. 1642101, 294.

Indigo (teinture). Perfectionnements apportés à la préparation des bains d'INDIGO employés pour la teinture [*Playne et Macdonald*], B. F. 318678, 297. — Perfectionnements apportés à la préparation des substances pour la TEINTURE au bain d'INDIGO [*Playne et Macdonald*], B. F. 317722, 297. — Produit pour la teinture de l'INDIGO en cuve [*S. W. Playne L. W. Macdonald*], E. P. 19312 01, 290.

Indigo (préparation). Transformation de leucodérivés INDIGOTIQUES en bleu d'indigo en substance ou sur la fibre [*Badische*], E. P. 2333800, 46. — Préparation d'INDIGO mono et dibromé et d'indigo mono et dichloré [*Rahtjen*], E. P. 1102201, 138. — Fabrication d'INDIGO artificiel au moyen de l'α-thio- isatine [*Geigy*], E. P. 687801, 229. — Production de l'INDIGO en partant de l'indol [*Badische*], E. P. 961301, 229. — Procédé pour purifier l'INDIGO brut [*Meister*], E. P. 196630 1, 291. — Préparation de l'INDOXYLE et de ses homologues [*Meister*], E. P. 168750 1, 291. — Dérivés monoacidylés de l'acide indoxylique et de l'INDOXYLE [*Badische*], E. P. 977101, 291. — Composés halogénés de l'indoxyle et INDIGO [*Badische*], E. P. 1135801, 291. — Procédé pour la fabrication d'un produit de réduction de l'INDIGO [*Meister*], E. P. 1337801, 292. — Production d'INDIGO en partant de l'indol [*Badische*], E. P. 961301, 292. — Fabrication de matières premières pour la production de l'INDIGO [*Badische*], E. P. 167901, 292. — Production de l'INDIGO sous forme facile à transporter et à emmagasiner [*Badische*], E. P. 178902, 292.

Indigo (impression). Impression d'INDIGO sur soie et coton [*Badische*], E. P. 115001, 142. — Impression d'INDIGO sur laine, soie et coton [*Badische*], E. P. 22502, 17.

Indoxyle. Préparation des dérivés INDOXYLÉS au moyen de glycines aromatiques [*Rossler*], B. F. 312763, 22. — Composés halogénés de l'INDOXYLE et de dérivés bombes de l'INDOXYLE [*Badische*], B. F. 311536, 22. — Dérives monoacidylés de l'acide INDOXYLIQUE et de l'INDOXYLE [*Badische*], B. F. 311562, 22. — Préparation des dérivés INDOXYLÉS au moyen de glycines aromatiques [*Rossler*], B. F. 312763 add. 49. — Fabrication de l'INDOXYLE et de ses homologues [*Cie Parisienne*], B. F. 317101, 190. — Fabrication de l'INDOXYLE en partant de l'ac. méthylanthranilique [*Cie Parisienne*], B. F. 317081, 190. — Fabrication de l'INDOXYLE [*Cie Parisienne*], B. F. 317082, 191. — Fabrication de l'INDOXYLE et de ses homologues [*Meister*], E. P. 2606101, 229. — Dérivés monoacétylés de l'acide INDOXYLIQUE et de l'INDOXYLE [*Badische*], B. F. 311562, 22; E. P. — Composés halogénés de l'INDOXYLE et dérivés bromés de l'INDOXYLE [*Badische*], E. P. 113580 1, 229.

Ionone. Procédé pour obtenir l'IONONE [*Chuit. Naef et Cie*], B. F. 317790, 20.

Ivoire (VOY. NITROCELLULOSE).

Jute. Méthode pour adoucir les fibres de JUTE [*E. König*], E. P. 108101, 17.

Laine. Procédé pour produire des dessins sur des étoffes de LAINE dont la surface est formée, totalement ou en partie, de fibres végétales [*Jegler*], B. F. 318427, 360. — Procédé pour annuler l'affinité de la LAINE pour les matières colorantes [*Meister*], E. P. 19668 00, 17.

Laques. Production de LAQUES orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque [*Badische*], B. F. 315573, 172. — Production de LAQUES au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque [*Badische*], B. F. 316587, 172. — Fabrication de LAQUES colorées doubles, solides à l'eau et à l'alcool [*Meister*], E. P. 5167 01, 140.

Lavage. (Voy. aussi BLANCHIMENT). — Laveuse pour écheveaux [*Auguste Weidmann et Édouard Keller*], B. F. 312740, 24. — Perfectionnements apportés aux LAVEUSES mécaniques d'écheveaux [*Ech et Becher*], B. F. 314712, 199. — Perfectionn. aux machines à exprimer [*Summerscales*], E. P. 16677 00, 88.

Matières colorantes (Voy. AZOÏQUES, MÉTHANE, SOUFRÉS).

Mercerisage. Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec MERCERISAGE du coton [*Badische*], B. F. 286961, add., 23. — Procédé et appareil pour le MERCERISAGE des fibres végétales [*Paul Bourcart*], B. F. 312857, 54. — Perfectionnements apportés aux machines à MERCERISER, dégraisser, blanchir, teindre, laver, encoller et traiter de toute façon analogue les fils en écheveaux [*Crompton et Horrocks*], B. F. 313176 195. — Machines à MERCERISER les écheveaux [*Jules Dolder*], B. F. 312947, 196. — Machine pour MERCERISAGE des tissus à l'état tendu [*Paul Kahn*], B. F. 316963, 232. — Perfectionn. aux appareils pour ÉTENDRE les tissus pendant le MERCERISAGE [*F. Hasslacker*] E. P. 8230 00, 87. — Traitement des filés et tissus de coton pour leur donner un lustre soyeux [*Reichmann et Lagergirst*] E. P. 14283 00, 17. — Appareil pour le MERCERISAGE des filés [*J. M. Ross, et J. Schneider*] E. P. 9505 00, 88. — Appareil pour MERCERISER les fils [*A. Römer*], E. P. 19555 01 230. — Décreusage de la soie grège dans les tissus soie et coton avec MERCERISAGE du coton [*Badische*], E. P. 6644 01, 230.

Métallisation. Perfectionn. apportés au bronzage ou IMPRESSION en poudre d'or, d'argent, etc. [*Hooley*] B. F. 317078, 202. — Procédé pour MÉTALLISER les tissus [*Danilewshy, Tourchaninoff et Timonoff*], E. P. 5516 01, 230.

Mélhane (di-et-triphényl. Production de nouveaux colorants de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE [*Act. Gesell.*], B. F. 313565, 51. — Production de nouveaux colorants de la série du triphenyl ou du DIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE [*Act. Gesell.*], B. F. 313500, 51. — Production de nouveaux colorants de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE [*Act. Gesell.*], B. F. 313565 add., 173. — Production de nouveaux colorants de la série du TRIPHÉNYL et DIPHÉNYLNAPHTYLMETHANE [*Act. Gesell.*], E. P. 16173 01, 292. — Production d'une mat. col. bleu verdâtre [*Léonhardt*], E. P. 2907 01, 229. — Production de colorants blens de la série du DIPHÉNYLNAPHTYMÉTHANE [*Act. Gesell.*], E. P. 5654 01, 139. — Production de dérivés sulfoconjugués du DIPHÉNYL-NAPHTYL-MÉTHANE [*Act. Gesell.*], E. P. 22456 00, 17.

Naphtalène. Appareil pour extraire le NAPHTALÈNE contenu dans le gaz [*L. Breitmayer*], E. P. 10024 01, 138. — Production de tétra-et de POLYOXYNAPHTALÈNE et leur application en teinture [*Badische*], E. P. 23887 00, 230.

Naphtopurpurine. Nouvelles matières colorantes dérivées de la NAPHTOPURPURINE [*Bayer*], E. P. 17807 01, 292.

Naphtylamine. Préparation de la mono-alphyl-2.-naphtylamine α, sulfonique [*Kalle*], B. F. 311838, 20.

Nitrique. Fabrication de l'acide nitrique [*W. Ostwald*], B. F. 69802, 228.

Nitrocellulozo (Voy. aussi SOIE ARTIFICIELLE). — Composés à base de NITROCELLULOSE et de caséine imitant l'écaille, l'IVOIRE, la corne [*Franquet*], B. F. 312846, 21 — Fabrication de composés à base de NITROCELLULOSE et de caséinates insolubles imitant l'ivoire, l'écaille, etc. [*Franquet*], B. F. 317607, 295.

Noir. Production d'un COLORANT NOIR ne virant pas au vert et obtenu par oxydation ou par vaporisage [*Cie Parisienne*], B. F. 313035, 51; — E. P. 15062 01, 294.

Oxycarbonique. Procédé pour la fabrication des acides ORTHOXYCARBONIQUES [*E. Schering*], E. P. 274 01, 86.

Papier. Procédé perfectionné pour la teinture du PAPIER [*Meister*], E. P. 1140 01, 169.

Peinture. Fabrication de couleurs métalliques variées en utilisant les mat. color. extraites du goudron et d'autres mat. color. organiques [*Thilmany*], B. F. 311354, 23.

Phénol. Préparation des dérivés métalliques nitrosés des PHÉNOL, crésols et naphtols [*Vidal*], B. F. 315695, 170. — Préparation des dérivés dinitrés et trinitrés des PHÉNOL, crésol ou naphtol [*Vidal*], B. F. 315696, 170.

Phényléndiamine. Production de la 4-nitro 1-3 PHÉNYLÈNE DIAMINE [*Ad. Gesell*], B. F. 314768, 170. — Fabrication de la PHÉNYLGLYCINE [*Cie Parisienne*], B. F. 315940, 170.

Phtaléines. — Matières colorantes solides du groupe des PHTALÉINES [*Fabriques bâloises de produits chimiques*], B. F. 317891, 296.

Phtalique. Production de l'acide PHTALIQUE et de l'acbenzoïque [*Fab. bâl. de prod. chim.*], B. F. 313187, 48. — E. P. 1552 01 86.

Phénylglycine. Production d'ac. PHÉNYLGLYCINE o.-carboxylé [*Badische*], E. P. 21821 00, 86. — Fabrication de PHÉNYLGLYCINE o-carbonique [*Meister*], E. P. 22758 00, 16.

Photographie. Nouveaux composés chimiques à usage photographique [*Bayer*], E. P. 10721 01, 290. — Production de nouvelles matières chimiques [*Bayer*], E. P. 12721 01, 290. — Production de nouvelles matières chimiques [*Bayer*], B. F. 311778, 20.

Pliage. Machine à plier les tissus [*Dauvergne*], B. F. 277110, add. 204. — Système d'appareil muni d'un tambour mesureur et d'un compteur pour mesurer, enrouler et dérouler des produits manufacturés [*Staib*], B. F. 311763, 205.

Pyrazolone. Fabrication de combinaisons de phényldiméthyl-PYRAZOLONE avec de l'ac. camphorique [*Meister*], E. P. 22391 00, 16.

Ramie. Perfectionn. au traitement de la RAMIE et autres substances fibreuses [*C. Massé et Soc. Française de Ramie*], E. P. 11858 01, 88.

Réduction. — Réduction de composés nitreux aromatiques [*Bœhringer*] B. F. 313599, 49. — Procédé de réduction des corps nitreux [*Bœhringer et Sohne*], B. F. 316193, 170. — Réduction au moyen du fer et d'un alcali [*Weiler-ter-Mar*], B. F. 314699, 169. — E. P. 15706 01, 16. — RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUE des composés aromatiques nitrés en amines [*Bœhringer et Sohne*], E. P. 25100 01, 148.

Rhodamine. Fabrication de dérivés de la RHODAMINE [*Cie Parisienne*], B. F. 311815, 21. — E. P. 12272 01, 292.

Salicylique. Préparation d'éthers de l'ac. SALICYLIQUE et des alcaloïdes de la quinine [*Bayer*], E. P. 8165 01, 86.

Séchage. Machine perfectionnée pour le SÉCHAGE continu des filés en écheveaux ou en chaîne [*J. Dalglish et H. le Dalglish*], E. P. 19661 00, 19. — Perfectiou. aux machines pour la teiture et le SÉCHAGE des filés [*G. Mallinson*], E. P. 12020 00, 18. — Perfection. aux ROULEAUX pour guider les filés [*J. Tattersall*], E. P. 14711 01, 88.

Soie. Encolleuse pour soies grèges [*Jacob*], B. F. 314810, 202.

Soie artificielle. Fabrication de fils de soie, de rubans et dérivés artificiels [*Vereihnite Kunstseide fabriken A. G.*], B. F. 317094, 193. — Perfection. à la production de fil au moyen de solutious de CELLULOSE [*Bronnert, Frémery et Urban*], E. P. 4303 01, 109. — Préparation de solutions de CELLULOSE [*Bronnert, Frémery et Urban*], E. P. 20801 00, 109. — Appareil pour la production des fibres textiles ou filaments au moyen de solutions de cellulose ou d'autres substances pouvant fournir des filaments [*C. F. Topham*], E. P. 23157 00, 169. — Traitement de la nitrocellulose pour la fabrication de filés soyeux [*Soc. an. Prod. Chim. de Droogenbosch*], E. P. 5076 01, 230.

Soufrés (Préparation des colorants). Production de nouveaux colorants soufrés [*Epstein et Rosenthal*], B. F. 311499, 22. — Colorant vert coton [*Badische*], B. F. 313573, 22. — Colorants bleus teignant le coton sans mordant [*Badische*], B. F. 308557 add. 22. — Colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*] B. F. 293138 add., 22. — Fabrication d'une matière colorante noire contenant du soufre [*Kalle*], B. F. 311517, 22. — Production d'un colorant bleu pour coton [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 303324 add., 22. — Préparation de nouvelles matières colorantes basiques [*Bayer*], B. F. 308033 add., 50. — Production de colorants bleus directs pour le coton [*Ad. Gesell*], B. F. 313947, 50. — Nouvelles matières colorantes noir vert, contenant du soufre et teignant le coton sans mordant [*Brugg et Zimmermann*], B. F. 313586, 50. — Fabrication de mat. col. pour coton [*Weiler-ter-Meer*], 310713 add., 50. — Production d'un colorant noir pour coton [*Badische*], B. F. 313753, 50. — Préparation de matières colorantes teignant en lilas le coton non mordancé [*Kalle*], B. F. 313757, 50. — Fabrication de substances solubles contenant du soufre [*Weiler-ter-Meer*], B. F. 313659, 50. — Colorant noir soufré [*Badische*], B. F. 313909, 50. — Procédé pour la production de colorants sulfurés vert-bleu [*Manuf. Lyon*], B. F. 313306, 50. — Production de dessins blancs et colorés sur tissus de coton teints aux colorants, dits soufrés [*Bayer*], B. F. 313413, 51. — Production de nouveaux colorants sulfurés [*Ad Gesell*], B. F. 315669 add., 191. — Préparation de matières colorantes noires contenant du soufre [*Kalle*], B. F. 315458, 191. — Nouvelles matières colorantes substantives noires [*Levinstein*], B. F. 316576, 191. — Colorants soufrés de nuance brun jaune [*Badische*], B. F. 317063, 191. — Préparation de *p*-aminotolyl-*p*-oxyphénylamine et de colorants soufrés bleus qui en dérivent [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 317219, 191. — Production d'acides sulfoconjugués des dérivés alcoylés des *p*-amino-*p*-oxydiphylamines et de matières colorantes bleues contenant du soufre [*Geigy*], B. F. 310809 add., 192. — Production de colorants bleus teignant le coton sans mordants [*Badische*], B. F. 308557 add., 192. — Fabrication de matières colorantes pour coton [*Weiler-ter-Meer*], B. F. 310713, 192. Production de produits substitués des colorants soufrés [*Bayer*], B. F. 305800, add., 192. — Production d'un colorant bleu pour coton [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 303324 add., 192. — Préparation et purification d'une matière colorante contenant du soufre [*Kalle*], B. F. 314570, 192. — Préparation de mat. colorantes sulfureuses brunes [*Kalle*], B. F. 315648, 192. — Production de colorants sulfurés [*Ad Gesell*], B. F. 315669, 192. — Production de l'indophénol correspondant à la *p*-oxyphényl-*p*-oxyxylylamine et d'un colorant soufré violet qui en dérive [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 318577, 295. — Production d'un colorant noir pour coton [*Badische*], B. F. 317734, 296. — Préparation de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*], B. F. 293138 add., 296. — Production de colorants soufrés bruns au moyen de la nitrosotolylènediamine [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 317936, 296. — Nouvelles matières colorantes substantives noires [*Levinstein et Meusching*], E. P. 18756 00, 17. — Procédé pour obtenir à l'état pur, le colorant bleu soufré dérivant de la *p*.-dialcoylamino-*p*.-oxydiphénylamine ainsi que son leucocomposé [*Cassella*], E. P. 21310 00, 17. — Production de produits substitués des colorants sulfurés [*Bayer*], E. P. 21898 00, 17. — Fabrication de colorants soufrés noir-verdâtre [*Chem. Fabr. Brugg. vormals Dr Timmermann et Cie*], E. P. 16876 00, 17. — Colorant brun pour coton [*Act. Gesell*], E. P. 18896 00, 138. — Production d'un colorant bleu pur pour coton [*Cassella*], E. P. 5580 01, 138. — Colorant brun soufré pour le coton [*Act. Gesell*], E. P. 18827 01, 138. — Préparation de colorants substantifs noirs pour coton [*Badische*], E. P. 6546 01, 139. — Fabrication d'une mat. col. brune soufrée dérivant de la dinitro-para-oxydiphénylamine ou de la **2.-4** nitroamino-para-oxydiphénylamine [*Meister*]. E. P. 4568 01, 139. — Mat. col. soufrées noires teignant directement le coton [*Meister*], E. P. 5880 01, 139. — Production de colorants bleus, teignant le coton sans mordant [*Badische*], E. P. 4024 01, 139. — Fabrication de mat. col. brunes contenant du soufre [*Geigy*], E. P. 1644 01, 139. Production d'une matière colorante soufrée brune [*Badische*], E. P. 6545 01, 139. — Production d'un colorant noir pour le coton [*Actien Gesell*], E. P. 330 01, 139. — Préparation de matières colorantes substantives noires [*Soc. Saint-Denis*], E. P. 999 01, 139. — Préparation de matières colorantes substantives bleues [*Soc. Saint-Denis*], E. P. 9839 01, 139. — Fabrication de colorants soufrés verts [*Us. Chimiques Bâle*], E. P. 9722 02, 229. — Préparation de dialcoylaminoxy-diphénylamines et de colorants bleus dérivés [*Cassella*], E. P. 7726 01, 229. — Fabrication de mat. col. soufrées pour coton, dérivant des **1.-8** dinitronaphtalène [*Meister*], E. P. 8636 01, 229. — Colorants brun substantif [*Badische*], 10728 01, 229. — Production de sulfo-conjugués des alcoyl-*p*.-amino-*p*.-oxydialphylamines et des mat. col. dérivées contenant du soufre [*Geigy*], E. P. 12578 01, 228. — Matière colorante bleue et produit intermédiaire [*Kalle*], E. P. 19332 01, 292. — Préparation de matières colorantes brunes [*Vidal*], E. P. 5690 02, 292. — Fabrication d'indophénols soufrés [*Soc. Ind. Chimique Bâle*], E. P. 9968 02, 292. — Fabrication d'indo phénols soufrés [*Soc. Ind. Chimique Bâle*], E. P. 9969 02 293. — Fabrication de colorants permanents contenant du soufre [*Weiler-ter-Meer*], E. P. 15708 01, 294. — Production de colorants bleus directs pour le coton [*Act. Gesell*], E. P. 17561 01, 294. — Colorant vert pour le coton [*Badische*], E. P. 14669 01, 293. — Colorants bleus contenant du soufre dérivés de *p*.-mono-alcoyl *p*.-oxydiphénylamines [*Cassella*], E. P. 7919 01, 293. — Matières colorantes teignant directement le coton en noir [*Badische*], E. P. 11624 01, 293. — Production d'un colorant noir contenant du soufre [*Badische*], E. P. 18895 01, 293. — Production d'un colorant noir soufré [*Badische*], E. P. 17273 01, 293. — Production de matières colorantes contenant du soufre [*A. Meyenberg, René J. Lévy et Clayton*], E. P. 11163 01, 293. — Matière colorante bleue à l'acide de la para-aminopara-oxy-diphénylamine [*Meister*], E. P. 14081 01, 293. — Préparation de colorants bleus au moyen de dialcoylaminoxy-diphénylamines [*Cassella*], E. P. 7726 01, 293. — Fabrication de matières colorantes contenant du soufre [*Kalle*], E. P. 16592 01, 293.

Soufrés (Colorants, impression). Procédé pour faire des réserves sur les tissus teints avec des colorants soufrés [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 311644, 23; [*Cassella*], E. P. 19540 01, 294. — Procédé de réservage dans les tissus teints avec des colorants soufrés [*Bayer*], B. F. 317145, 202; [*Bayer*], E. P. 21472 01 294. — Production d'impressions indélébiles au moyen de couleurs sulfurées sur des tissus de coton [*Weiss*], B. F. 317507, 299.

Soufrés (Colorants, teinture). Procédé pour développer les colorants soufrés [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 312596, 23. — Teinture de tissus mélangés de fibres animales et végétales au moyen de colorants soufrés [*Manuf. Lyonnaise*], B. F. 316243, 197. — Teinture au moyen de couleurs contenant du soufre [*Weiler-ter-Meer*], B. F. 315723, 197. — Perfectionn. aux machines pour la teinture des tissus avec les couleurs soufrées [*J. O. Obermaier*], E. P. 15191 00, 141. — Procédé perfectionné pour la teinture des couleurs soufrées [*Meyenberg et Clayton Aniline Co*], E. P. 15413 00, 17. — Impression du coton à l'aide de colorants soufrés [*Bayer*], E. P. 19670 00, 17. — Perfectionnement dans le traitement ultérieur des teintures obtenues au moyen des colorants sulfurés pour le coton [*Actien Gesellschaft*]. E. P. 12850 01, 17. — Procédé pour éviter l'affaiblissement du coton teint avec les couleurs soufrées [*Cassella*], E. P. 2927 01, 230. — Perfectionn. à la teinture des couleurs soufrées [*Bayer*], E. P. 6429 01, 240. — Teinture de matières colorantes bleues soufrées [*Badische*], E. P. 13237 01, 294.

Sulfimide. Préparation de *p*-aminobenzo-sulfimide [*Soc. Us. du Rhône*], E. P. 22214 00, 86.

Sulfurique (Acide et anhydride). Procédé pour la fabrication d'anhydride sulfurique d'après le système

de contact [*Cie Parisienne*], B. F. 318770, 295. — Acide SULFURIQUE concentré transportable [*Claes*], B. F. 318745, 295. — Emploi des sels de vanadium pour la production catalytique d'ACIDE SULFURIQUE [*E. de Haen*], E. P. 8545 01, 228. — Emploi des oxydes ou des sulfates de Cu, Cr, Mn dans la production catalytique d'ANHYDRIDE SULFURIQUE [*Chem. Fabrik Mannheim et A. Clemm*], E. P. 4610 01, 228.

Sulfuryle. Fabrication du CHLORURE DE SULFURYLE [*Badische*], E. P. 12861 01, 230.

Tannage. Procédé de teinture et de TANNAGE simultanés [*Lepetit, Dolfus et Ganser*], E. P. 14516 01, 294. — TANNAGE et teinture des peaux [*T. C. Pawley*], E. P. 26261 01, 230.

Teinture (Machine) (Voy. aussi BLANCHIMENT, LAVAGE, SÉCHAGE). Perfection. apportés aux appareils à TEINDRE la fibre textile [*C. Roesch et Cie*], B. F. 317762, 208. — Perfectionnements apportés aux appareils employés pour faire subir les opérations de TEINTURE ou autres aux matières textiles en fil ou sous un autre état [*Illingworth, Mazey et Taylor*], B. F. 318071, 297. — Machine à TEINDRE [*Emmanuel Rolland*], B. F. 316512, 235. — Perfection. apportés aux appareils de traitement des matières textiles et plus spécialement de la laine en vue de son dégraissage, de suintage, lavage, acidage, désacidage et teinture par des procédés continus et méthodiques [*Georges Malard*], B. F. 317255, 231. — Une machine à TEINDRE mécaniquement les textiles en écheveaux [*Dittmar*], B. F. 315658, 199. — Appareil pour TEINDRE, imprimer, blanchir, laver et soumettre à d'autres traitements analogues les matières textiles [*Schirp Paul*], B. F. 313137, 197 ; E. P. 12510 02, 294. — Machine à TEINDRE les rubans de peignage [*Felix Desurmont*], B. F. 311755, 23. — Cylindre perfectionné pour les MACHINES A TEINDRE [*Waystoff*], E. P. 3907 01, 230. — Machine rotative à sécher et à TEINDRE les fils avec rotation simultanée continue des cylindres porte-fils, pour les fils mercerisés [*J. Dolder*], E. P. 2697 01, 169. — Méthode pour le traitement des tissus textiles par des liquides et ma- chines employées [*G. France*], E. P. 18079 00, 169. — Machine pour éteudre et TEINDRE les filés mercerisés [*J. Dolder*], E. P. 2697 01, 142. — Perfectionn. aux appareils pour teindre, etc., les substances fibreuses filées ou non [*J. C. Hamr*], E. P. 4280 01, 168. — Systèmes de chaîne pour les machines à TEINDRE et à sécher les tissus [*Soc. Bemberg*], E. P. 18701 00, 142. — Machine à TEINDRE et à encoller simultanément, les chaînes ourdies sur rouleaux d'ensouples [*Masseron, Pivert et Chaplet, Mueller et Caquelin*], E. P. 14619 01, 141. — Machines pour la TEINTURE des filés, etc. [*E. Preston*], E. P. 21512 00, 141. — Appareil pour la TEINTURE, le blanchiment du coton et autres substances textiles [*Ashworth et Lindley*], E. P. 939 01, 141. — Machines pour la TEINTURE des matières textiles [*G. de Kenkelaere*], E. P. 22776 00, 140. — Machines pour la TEINTURE et autres traitements des filés sous forme de cannettes, etc. [*W. Corentry*], E. P. 20332 00, 140. — Perfectionn. aux appareils pour ÉTENDRE les tissus textiles [*C. Laval*], E. P. 12454 00, 87. — Perfectionn. aux appareils pour TEINDRE, blanchir, etc., les filés en cannettes ou autre forme compacte [*J. Brandwood*], E. P. 9722 00, 86. — Perfectionn. aux appareils employés pour la TEINTURE [*T. G. Charles Worth*], E. P. 12066 00, 18. — Perfectionn. aux cylindres perforés pour les appareils à MORDANCER teindre, imprégner, laver [*R. Bernheim*], E. P. 7680 00, 18.

Teinture (procédés) (Voy. aussi INDIGO, COLORANTS SOUFRÉS). — Procédé pour TEINDRE les fibres animales et les tissus mélangés au moyen de colorants sulfurés [*Ind. Chim.*], B. F. 311950, 23. — Perfectionnements apportés aux matières colorantes et TEINTURES pour la production d'inscriptions et de dessins [*Stevin Lon*], B. F. 312941, 55. — Procédé pour donner aux tissus demi-soie par la TEINTURE en pièces, l'aspect et le toucher des tissus teints en écheveaux [*Muller*], B. F. 315642, 204. — Procédé de préparation sur la fibre de colorants SOLIDES au lavage [*Bayer*], E. P. 9130 01, 140. — Production sur la fibre de nuances orangées résistant au lavage et à la lumière [*Badische*] E. P. 1787 01, 140. — Méthode pour la production de dessins sur les tissus par TEINTURE [*J. Rolland*], E. P. 17508 00, 141.

Thiazine. Production de colorants de la série de la THIAZINE et de mat. intermédiaires pour la préparation de ces colorants [*Kehrmann*], E. P. 23902 00, 140.

Titane. Procédé pour la production de couleurs solides sur cuir ou autres substances par l'emploi de sels de TITANE combinés aux substances tannantes ou avec les couleurs à mordants [*Carl Dreher*], E. P. 9556 01, 294.

Tissu. Fabrication de TISSU au moyen de fibres déchirées ou en poussière et de mat. agglutinante [*A. Aesterheld*], E. P. 10007 01, 88. — Fabrication de tissus recouverts de substances finement divisés [*H. Markus*], E. P. 20436 00, 140.

Toluène. Fabricatiou de l'o-toluène chloro-sulfoné [*Fabriques de Thann et Mulhouse*], B. F. 312797, 20.

Vanillinel Fabrication de VANILLINE [*Vigne*], B. F. 310983, 20. — Préparation de la VANILLÉINE [*Delapierre et Langol*], B. F. 316525, 172.

Vaporisage. Méthode et appareil pour le VAPORISAGE des pièces de tissus [*W. Mycock*], E. P. 21101 00, 141. — Appareil de VAPORISAGE pour le traitement des tissus [*Peltzer et fils*], B. F. 317366, 234.

Velours. Machine pour l'apprêt des VELOURS et autres tissus à poils [*J. Kershaw*]. E. P. 17351 00, 140.

Xanthine. Préparatiou des homologues de la XANTHINE [*Bœhringer*], B. F. 316500, 172. — Préparation de la THIOXANTHINE (**2.6.** dioxy. **8**-thiopurine) [*Bœhringer*], B. F. 314409, 172. — Préparatiou des TIOXANTHINES en partant de l'ac. urique et de ses dérivés [*C. V. Bœhringer et Sœhne*], E. P. 18976 01, 86.

CORBEIL. Imprimerie ED. CRÉTÉ.